



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

전자선 조사가 Bi_2Te_3 열전 재료의
미세구조와 열전 특성에 미치는 영향

Effect of Electron Beam Irradiation on the
Microstructures and Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3

2013 년 2 월

서울대학교 대학원

재료공학부

한 장 원

전자선 조사가 Bi_2Te_3 열전 재료의 미세구조와

열전 특성에 미치는 영향

Effect of Electron Beam Irradiation on the Microstructures and
Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3

지도교수 박 찬

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2013 년 2 월

서울대학교 대학원

재료공학부

한 장 원

한장원의 석사학위 논문을 인준함

2013 년 2 월

위 원 장: 유 상 임 (인)

부위원장: 박 찬 (인)

위 원: 김 미 영 (인)

초 록

일반적으로 고체 내에서 열에너지와 전기에너지의 가역적인 에너지 변환 현상을 열전 효과 또는 열전 현상이라 하며, 이와 관련된 현상으로 제백효과 (Seebeck effect), 펠티어 효과 (Peltier effect), 그리고 톰슨 효과(Thomson effect)가 있다. 이 세가지 현상들은 모두 독립적으로 발견되었지만, 후대에 이르러 이들이 모두 동일한 열-전기 에너지의 가역적인 변화 현상을 나타낸다는 것이 밝혀진 이후에는 이들을 모두 아울러 열전효과라 부른다. 열전 재료 중 Bi_2Te_3 와 같은 Telluride 계열의 열전 물질은 상온계 영역에서 우수한 열전특성을 나타낸다. 하지만 상용화하기에는 아직 열전 특성을 나타내는 지표인 zT 값이 낮기 때문에 이를 개선해야 할 필요가 있다.

zT 값에 영향을 주는 인자로는 전기전도도, 운반자 농도, 열전도도 등이 있는데, 각 인자를 열처리, 나노 구조체, 나노 복합체 적용 등과 같은 다양한 방법으로 제어함으로써 zT 값을 향상시킬 수 있다. 이와 같은 방법들 중 전자선 조사는 물질에 열처리 효과를 줌과 동시에 내부에 meso-scale 결함 등을 생성함으로써 물질의 특성 변화에 기여하는 것으로 알려져 있다. 하지만, 아직까지 열전 물질에 전자선 조사를 실시한 연구 결과는 보고된 바가 없었다. 본 연구에서는 최초로 전자선 조사가 Bi_2Te_3 열전 재료의 미세구조와 열전 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 세부적으로 전자선 조사를 통해 meso-scale 의 결함 생성을 통해 열전도도의 감소를 목표로 하고 있다. Bi_2Te_3 분말에서

추가적인 입자성장을 통해 2 차상이 생성되지 않도록 빠른 시간 안에 소결을 진행하기 위해 통전활성소결법(SPS)을 이용하여 벌크 시편을 제조하였다.

제조된 시편은 순수한 시편과 전자선 조사 선량을 변화시킨 시편으로 실험을 진행하였다. 전자선 조사 선량은 각각 50K Gy, 100K Gy, 150K Gy 로 변화시켜 실험을 진행하였다. 전자선 조사를 실시한 시편과 순수한 시편의 열 전도도 값과 밀도 변화를 비교하였을 때 전자선 조사량에 따라서 열 전도도가 감소함을 관찰할 수 있었다. 또한 부수적인 효과로 전기 전도도와 Seebeck 계수가 증가함을 관찰할 수 있었다. 그 부수적인 변화의 폭이 가장 큰 시편은 100 과 150 K Gy 시편이었다. 그 중 power factor 값을 고려하였을 때 100K Gy 가 가장 좋은 값을 보여주는 것을 알 수 있었다. 가장 큰 조사선량이었던 150K Gy 의 경우 Seebeck 값은 100K Gy 와 비슷한 값을 보였으나 결함에 의해 전기 전도도가 순수한 시편보다 감소하는 것 등을 확인할 수 있었다. 이는 전자선 조사로 인해 Te 가 휘발되면서 Bi/Te 의 화학양론이 변하였다고 볼 수 있다.

전자선 조사를 통해 열전 물질의 열 전도도 저하 및 성능의 조절이 가능하다는 것을 확인하였으며, 이를 통하여 앞으로 열전 특성을 조절할 수 있는 하나의 방법으로서의 가능성을 제시하였다.

주요어: Thermoelectric, SPS, Bi_2Te_3 , meso-scale defect, Electron Beam Irradiation

학번: 2011-20675

목 차

1. 서론	1
2. 이론적 배경	4
2-1. 열전효과	4
2-2. 열전성능	5
2-3. 열전성능의 향상	10
2-3-1 열기전력과 전기전도도	10
2-3-2 열전도도	16
2-4. Bi_2Te_3 의 특성	20
2-5. 통전활성 소결법(Spark Plasma Sintering)	23
2-6. 전자선 조사법(Electron Beam Irradiation)	27
2-7. 전자선 조사 연구 동향	30
3. 실험방법	33
3-1. 시편 제조	33
3-2. 미세조직관찰 및 Hall 효과 측정	35
3-3. 전자선 조사	37
3-4. 열기전력 및 전기전도도 측정	41
3-5. 열전도도 측정	44
4. 결과 및 토의	46
4-1. XRD 분석	46
4-2. 미세조직 특성	49
4-2-1 표면 미세구조	59
4-2-2 파단면 미세구조	52
4-3. 전자선 조사에 의한 열전 특성 변화	56
4-3-1 열 전도도 변화	56
4-3-2 전기전도도의 변화	62
4-3-3 열기전력 계수의 변화	69
4-3-4 출력인자의 변화	72
5. 결론	74
6. 참고문헌	77

1. 서론

최근 들어 그 정도가 심해지고 있는 환경오염과 에너지 자원의 고갈에 따른 여러 가지 문제들이 발생함에 따라 화석연료를 사용하지 않는 신재생 에너지들에 대한 연구의 요구 수요가 지속적으로 늘어나고 있다. 태양에너지를 이용한 태양광/태양열 발전, 풍력, 압전, 그리고 산업체의 폐열과 지열/체열 등을 이용하여 기전력을 발생 시키는 열전에 대한 관심이 증가하고 있다.^{1), 10), 11)} 그 중 대표적으로 산업에 접목되어 그 사용빈도가 늘어나고 있는 태양광과 압전 그리고 열전 재료에 대한 연구들이 점차 늘어나고 있다. 이 중에서 최근에 산업체의 폐열이나 인체에서 발생하는 체열 등 버려지는 열 에너지를 하나의 에너지 원으로써 사용할 수 있는 열전 재료에 대한 연구가 증가하고 있다.²⁾

일반적으로 고체 내에서 열에너지와 전기에너지의 가역적인 에너지변환 현상을 열전효과 또는 열전현상이라 한다.²⁾ 이와 같은 열전현상을 이용한 에너지 변환 기술과 태양전지 기술은 과거 항공우주분야에서 처음 사용되기 시작하여 그 시초가 되었고, 최근에는 군용 물품 및 자동차 의자의 열선 시트, 휴대용 온/냉장고 등

에 상용화가 되고 있다. 하지만, 아직 효율 면에 있어서는 열전 재료 홀로 사용되기에는 조금 부족한 상태이다.¹⁾ 앞서 언급한 군용 물품과 소량의 전기를 이용하여 사용하는 분야의 경우와 달리 많은 전기 소비를 필요로 하는 산업 분야나 가전제품에 응용하기 위해서는 큰 에너지 변환 효율과 우수한 내구성을 가진 물질과 소재의 개발이 필요한 실정이다. 열전재료의 에너지 변환 효율을 나타낼 수 있는 지표로는 무차원 성능지수(dimensionless figure of merit: zT) 값이 사용된다.

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

식 (1-1)

식(1-1)에서 S 는 열기전력 계수인 Seebeck 계수를 σ 는 전기전도도, κ 는 열전도도, T 는 절대온도를 나타낸다. 이 zT 값을 높이기 위해서는 분자항의 출력인자(power factor)라 불리는 $S^2\sigma$ 값을 증가³⁾시키거나 분모항의 열 전도도 값인 κ 가 감소하여야 한다.⁴⁾⁻⁶⁾ 하지만 Seebeck 계수, 전기 전도도, 그리고 열 전도도는 서로 종속적이기 때문에 개별적으로 제어하기는 어렵다 특히, 전기 전도도와 열 전도도는 비데만-프란츠(Wiedemann-Franz Law)법칙^{1), 2)}을 따르기 때문에 두 값의 독립적인 제어가 어렵다. 하지만, 많은

연구자들은 이러한 한계를 극복하기 위하여 다양한 방향으로 연구를 하게 되었으며, 한계점에 부딪혔던 열전에 대한 연구의 새로운 지평을 열게 된 것은 MIT의 Dresselhaus 그룹이었다. ⁴⁾⁻⁶⁾ 1993년 미국 MIT의 Dresselhaus 교수는 Bi_2Te_3 열전소자에 나노 구조체(Nanostructure)와 양자점(quantum dot)구조 등을 적용하는 보고하였다. 이러한 구조적인 해결법으로 포논의 제어가 가능하다는 것을 보였으며, zT값이 1.0이상으로 향상될 수 있다는 것을 이론적으로 주장하였다. 이후 2000년에 Research Triangle Institute (RTI)의 Venkatasubramanian⁹⁾는 열전 박막 소자를 다층으로 적층시킨 초격자(superlattice) 구조를 통해 zT값 2.4를 얻고 이를 보고한 바 있다. 이후 이러한 연구들을 토대로 하여 성능을 향상 시키고자 하는 다양한 노력들이 이루어지고 있다. 현재 Bi_2Te_3 계열의 물질이 상온에서 보여주는 zT값은 1~1.3 정도이며 이를 통해서 얻을 수 있는 최대 냉각효율 및 발전효율은 각각 8%와 4% 정도로 현재 그 응용 범위를 점차 늘려가고 있는 상태이다. 열전재료가 발전기 또는 가정용 냉장고에 독립적으로 응용되려면 zT값이 3이상이 되어야 한다는 예상들이 보고되고 있으며, 그러기 위해서 많은 연구의 필요성이 요구 되고 있다. ^{1), 2), 3)}

2. 이론적 배경

2-1. 열전효과(Thermoelectric effect)

열전효과는 1821년 독일의 물리학자 Thomas Seebeck(그림 2-1.1)에 의해 처음으로 발견되었다. 열전효과란 열 에너지와 전기 에너지 간의 상호 변환 작용을 가리키며, 이와 관련된 현상으로 제백효과(Seebeck effect), 펠티어 효과 (Peltier effect), 톰슨 효과(Thomson effect)가 있다.¹⁾ 이 세가지 현상들은 모두 독립적으로 발견되었지만, 후대에 이르러 이들이 모두 동일한 열-전기 에너지의 가역적인 변화 현상을 나타낸다는 것이 밝혀진 이후에는 이들을 모두 아울러 열전효과라 부른다.^{2), 3)}

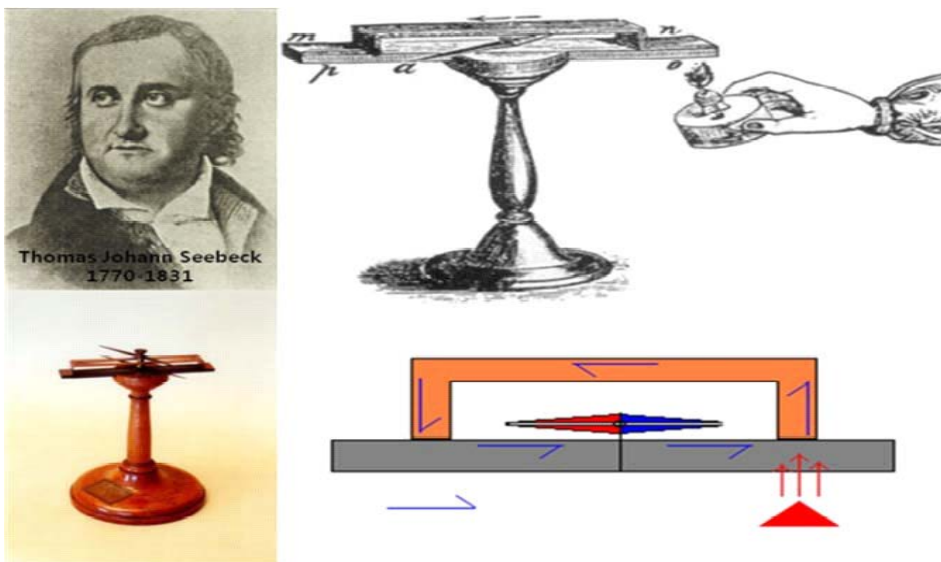


그림 2.1- 1 Thomas Seebeck과 열전 효과의 발견¹⁾

2-2. 열전성능(Thermoelectric effect)

열전 발전의 효율은 그림 2.2-1 에 보이는 카르노 효율 (Carnot efficiency)에 가까울수록 높으며, 재료의 열전 성능지수에 의존한다. ²⁾ 즉, 열전 발전의 최대 효율은 열역학 법칙에 따라 ‘고온 부에 공급되는 열 에너지’에 대한 ‘열전 발전에서 얻은 전기 에너지’의 비율로 정의할 수 있다. 열기관에서 내부손실을 고려하지 않을 때의 발전 효율(η)은 다음과 같이 정의 할 수 있다.

$$\eta \text{ (Efficiency)} = \frac{\text{Load 에 유입되는 전기 에너지}}{\text{Hot junction 에서 흡수되는 열에너지}}$$

식 (2-1)

효율을 알기 위해서는 우선 공급되는 열 에너지의 양을 알아볼 필요가 있는데, 이 값은 결국 고온 부에서 유입된 열 에너지에서 저온 부에서 빠져나가는 열 에너지의 차이이다. 이 둘을 각각 q_a , q_d 라 하고 표기하면 다음과 같다.

$$q_a = ST_h I - \frac{rI^2}{2} + \kappa\Delta T$$
$$q_d = ST_c I + \frac{rI^2}{2} + \kappa\Delta T$$

식 (2-2)

S 는 두 반도체 열전재료의 열기전력 차이이며 r 은 내부저항, 그리고 κ 는 열전도도이다. I 는 load 내에 흐르는 전류이다. 시스템 내부의 다른 에너지 손실 등이 없다고 가정하면 발전출력(P_g)은 이 유입된 열과 방열량과의 차이이므로 다음과 같다.

$$P_g = q_a - q_d = (S\Delta T - rI)I = I^2 R_L \quad \text{식 (2-3)}$$

이때 R_L 의 값은 Load 에 걸리는 저항 값이다. 여기서 전류 값에 대해 정리해주고 전체 효율 즉, P_g/q_a 를 계산하면 다음과 같다.

$$\eta = \frac{P_g}{q_a} = \frac{R_L S^2 \Delta T^2 / (r + R_L)^2}{S T_h I - \frac{I^2 r}{2} + \kappa \Delta T} \quad \text{식 (2-4)}$$

이 식에서 R_L/r 의 값을 m 으로 정의하면 효율을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_h} \cdot \frac{\frac{m}{1+m}}{1 + \frac{1+m}{zT_h} - \frac{\Delta T}{2T_h(1+m)}}$$

식 (2-5)

여기서 z 는 다음과 같다.

$$z = \frac{S^2\sigma}{\kappa}$$

식 (2-6)

이 z 의 값을 해당 재료의 성능지수(figure of merit)이라고 하며 단위는 온도의 역승(K^{-1})이다

z 값에 절대온도 값 T 를 곱하게 되면 열전 재료의 효율을 나타내는 지표인 무차원 성능지수 zT (dimensionless figure of merit)로 표현 할 수 있다. 이 zT 값이 의미하는 바를 살펴보면 다음과 같다. ²⁾

$$zT = \frac{S^2\sigma}{\kappa} T$$

식 (2-7)

여기서 S 는 재료의 고유 열 기전력, σ 는 전기 전도도, κ 는 열 전도도를 나타낸다. 또한 절대온도 T 는 고온부와 저온부의 평균 온도를 의미한다. 위 zT 식에 나타낸 $S^2\sigma$ 값을 열전 출력 인자(power

factor)라고 부른다.

위의 zT 를 이용하면, 열전 발전의 구동요소인 열전재료를 제외한 주변 부분, 즉 접촉 저항 등의 저항값이 아주 작다고 할 때, 열전 발전 모듈의 최대 변환 효율 η 은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta = \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_c}{T_h}}$$

식 (2-8)

위의 식에서 알 수 있듯이, 열전발전의 에너지 변환효율을 높이기 위해서는 재료의 무차원 성능지수 zT 의 값이 높아야 하며, z 의 값이 증가할수록 전체 시스템의 효율은 카르노 기관의 열효율에 가까워짐을 알 수 있다.

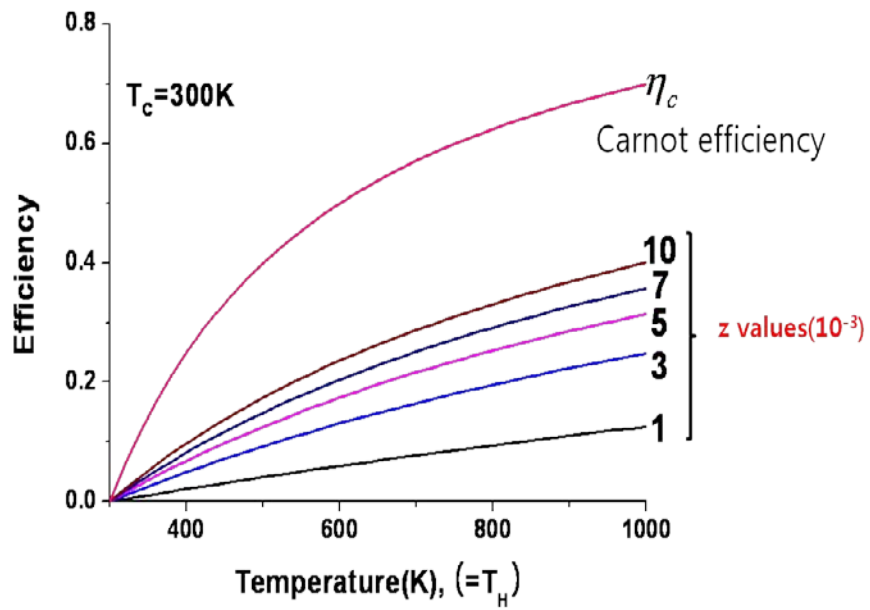


그림 2.2- 1 카르노 기관의 열 과 z 값의 변화에 따른 이론적 에너지 효율

2-3. 열전 성능의 향상

(Improvements of Thermoelectric effect)

2-3-1. 열기전력과 전기 전도도

(Seebeck Coefficient and Electrical Conductivity)

열전 성능을 향상 시키기 위해서는 우선적으로 열전 성능을 나타내는 지표에서 가장 중요한 요소인 전기 전도도와 열 전도도 수식 관계를 이해해야 한다. 이 두 요소를 다루는 수식인 비데만-프란츠 법칙은 비데만과 프란츠에 의해 1853 년에 발견된 이론적인 수식이다. 이 수식은 동일한 온도일 때 금속의 종류와 상관없이 열 전도도와 전기 전도도의 비가 일정함을 나타내는 법칙이다. 이를 통해 열전 성능을 나타내는 지표인 zT 값의 분자 항에 위치하는 전기 전도도 값과 분모 항에 위치하는 열 전도도에 값에 있어 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 비데만과 프란츠의 수식을 간단히 살펴보면 다음과 같다. ²⁾

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \text{ 혹은 } \kappa\rho = LT$$

식 (3-1)

이때 L 은 로렌츠 상수(Lorentz constant)로서 다음과 같은 값을 가지게 된다.

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 * 10^{-8} \text{W}\Omega\text{K}^{-1}$$

식 (3-2)

이와 더불어 일반적으로 성능지수에서 중요한 요소 중 하나인 Seebeck 계수 S 는 온도의존성을 갖는 재료 고유의 물리적 특성이다. 도체 양단간의 온도 차가 커서 Seebeck 전압 V_s 와 온도차 ΔT 사이에 직선적인 관계가 성립하지 않는 경우에는 V_s 를 아래와 같은 식으로 표현할 수 있다..

$$V_s = \int a_{A-B}(T)dT \cdot a_{A-B} = dV_s/dT$$

식 (3-3)

독일의 Altenkirch는 1910년경 열전재료의 변환효율과 냉각 및 가열효과에 대한 이론을 도출하였다.⁷⁾ 이 결과, 열전변환을 실용화하기 위해서는 Seebeck 계수가 크고 전기 비저항 (혹은 전기 전도도가 높은)과 열 전도도가 작은 재료가 필요하다는 것이 밝혀졌다. 그러나 금속은 그 종류에 관계없이 앞서 언급한 비데만-프란츠(Wiedemann-Franz)의 법칙²⁾을 따르기 때문에 전기 비저항과 열전도도의 곱은 일정하다. 그렇기 때문에 이 전기 비저항 값과 열 전도도 값을 동시에 조절하는 것은 힘들다고 알려져 있다.

일반적으로 금속은 Seebeck 계수가 매우 작아서 금속재료의 접합대를 이용한 전자 냉각이나 발전에는 실용가능성이 없다고 알려

져 있었다. 하지만, 1929년에 러시아의 Ioffe⁸⁾는 주기율표의 II-V 족, IV-VI족 및 V-VI족의 원소를 성분으로 한 화합물 반도체를 사용하면, 열전발전의 변환효율을 2.5 ~ 4.0%까지 비약적으로 향상시킬 수 있다는 것을 이론적으로 주장하였으며 실제적인 적용에서 그 이론적인 주장이 옳다는 것이 입증되었다. 이와 같은 이론을 바탕으로 2차 대전 이후부터 열전 반도체에 대한 개발 및 이를 응용한 열전변환장치의 실용화에 관한 연구/개발이 전 세계적으로 활발히 진행되기 시작했다. 하지만, 많은 노력에도 불구하고 열 전도도의 문제로 인하여 zT 값의 향상에는 한계가 있었다.¹⁾

이와 같이 저차원 구조를 이루고 있는 열전 소자를 제조할 경우 열전 성능을 향상시킬 수 있다는 것이 이론적으로 제시되었고 실험적으로도 입증이 되고 있다.⁴⁾⁻⁶⁾ 다양한 연구단체들이 이와 같은 나노 구조체와 초격자 구조, 나노 와이어(nano wire) 등의 저차원⁶⁾ 구조를 기반으로 하여 높은 zT 값을 갖는 재료들을 발표하였다. 하지만, 이러한 보고들에도 불구하고 현재까지 상용화가 된 사례는 거의 알려진 바가 없다. 대표적인 이유는 저차원 구조를 이용할 경우 대량생산이 어렵기 때문이다. 그리하여 이러한 저차원 구조 등을 bulk물질에 적용하려는 많은 시도가 이루어지고 있다. 또한, 최근의 경향은 물질에 다른 물질을 첨가하는 도핑 방법¹⁰⁾, 등과

운반자 거름 현상(Carrier filtering) ¹¹⁾ 을 이용하여 물질의 에너지 준위를 변화시키는 방법들이 시도되고 있다. 물질의 상변태를 조절하는 인자인 온도(Temperature), 압력(Pressure), 조성(Component)등을 조절하는 등의 연구들이 이루어지고 있다. ⁶⁾

온도와 압력 등을 이용하여 열전 성능을 높이하고자 하는 시도들은 대부분 물질의 열 기전력과 전기 전도도를 조절하는 것으로 알려져 있다. ^{12), 13), 14)} 열기전력은 전하의 농도가 충분히 많은 금속 혹은 반도체의 형태에서 다음과 같은 식으로 표현이 가능하다. ²⁾

$$S = \frac{8\pi^2 k_b^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \text{ or } S = \frac{8\pi^2 k_b^2}{3eh^2} \frac{\tau}{\mu} T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}}$$

식(3-4)

이때에 k_b 는 볼츠만 상수, e 는 일반적인 전자의 전하량, h 는 플랑크 상수, m^* 는 유효질량 값이며, μ 는 이동도(mobility), τ 는 외부 변형 에너지, n 는 운반자(Carrier)의 농도를 나타낸다. 일부 상수 값을 제외하면 열기전력은 유효질량과 운반자의 농도 그리고 온도 값에 의존적이라는 것을 알 수 있다. 온도변수를 제외한다면, 열기전력에 가장 크게 영향을 미치는 것은 유효질량과 운반자 농도라는 것을 알 수가 있다. 즉, 높은 유효질량과 낮은 운반자 농도일 때 가장 좋은 열기전력 값을 얻을 수 있다는 것이다.

전기 전도도 값은 다음과 같은 간단한 식으로 표현이 가능하다.

$$\sigma = ne\mu$$

식(3-5)

이때 n 은 운반자의 농도, e 는 전자의 전하량, μ 는 이동도 (mobility)로서 열기전력과는 조금 다른 접근을 필요로 한다. 이동도의 값이 운반자의 유효질량에 반비례함을 고려하였을 때, 높은 전기 전도도 값을 얻기 위해서는 높은 운반자 농도 값과 낮은 유효질량을 필요로 하게 된다. 앞선 열기전력 식에서의 요구와 독립적이지 않다는 것을 알 수 있다. 결론적으로 높은 열기전력 값과 높은 전기 전도도를 동시에 얻기란 쉽지 않음을 알 수 있다.^{1), 2)}

열기전력 값과 전기 전도도를 이용하여 열전 소자의 열전 성능을 나타내는 지표인 zT 값이 증가할수록 전체 시스템의 효율은 카르노 기관의 열효율에 가까워진다. 이러한 zT 값의 향상을 위한 노력들은 상온용 열전재료의 대표적인 물질인 Bi_2Te_3 계열에 좀 더 많이 시도되었다. 이를 위하여 재료에 가해지는 열처리 조건의 변화를 통한 접근이 다양하게 시도되었다. B.J. An¹²⁾ 등은 소결온도를 조절함으로써 seebeck 계수와 전기 전도도를 조절하였고, L.D. Zhao¹³⁾ 등은 소결 후 열처리 온도를 조절함으로써 열기전력 계수와 전기 전도도를 변화시켰다. 또한, X. F. Tang¹⁴⁾은 냉각 속도를

조절함으로써 운반자 농도와 유효질량 값에 변화를 주는데 성공하였다. 하지만, 이러한 열처리 방법들은 대부분이 밀도의 치밀화에 따른 운반자 농도와 유효질량 값의 변화를 통해 전기 전도도와 seebeck 값을 향상 시키는 것에는 성공을 했지만, 반대로 밀도의 치밀화에 따른 열전도도의 증가는 막지를 못했다. 열전도도 값에서 특히 포논(phonon)의 제어에 많은 어려움이 따르고 있다. 이는 밀도가 치밀해짐에 따라 결정립계(Grain boundary)에서 산란을 일으키는 포논의 숫자가 줄어들어 물질 내부의 열전도도 값이 같이 증가 시키게 된다.

열기전력과 전기 전도도를 증가 시키는 다른 방안으로 핫 프레스(hot press)법이 있다.^{15), 16, 17)} 이 때에는 bulk 물질의 결정배향(grain orientation)을 조절하는 repressing 방법을 추가로 적용하고 있다. 대표적으로 Gang Chen¹⁵⁾등이 벌크 물질의 결정 배향을 조절함으로써 Bi_2Te_3 이 갖는 이방적인 특성을 최적화 시켜서 열기전력과 전기 전도도를 증가시키는 보고를 하였다. 하지만, 이 방법 역시 밀도의 치밀화에 따른 열 전도도의 증가가 수반되는 문제점으로 인하여 zT 값의 상승폭의 한계를 극복하지는 못하였다.

2-3-2. 열 전도도

(Thermal Conductivity)

일반적으로 열은 격자진동(Lattice vibration)에 의해 전달되며, 열전도는 포논과 운반자 각각에 의한 열 전도도를 고려해야 한다.²⁾

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l = L\sigma T + \frac{1}{3}C_v^{ph}v$$

수식(3-6)

여기서 κ_e 는 운반자에 의한 열 전도도이며, κ_l 은 격자진동에 의한 열 전도도이다. 이때 가장 문제가 되는 것은 격자진동에 의한 값으로서 흔히 포논에 의한 열 전도도라고 하며 열전의 효율을 개선하고 특성을 향상시키기 위해서는 낮은 포논에 의한 열전도도 값이 요구된다. 이러한 낮은 포논에 의한 열전도도 값은 열전재료가 저차원 구조를 가질 때 구현할 수 있다. 이에 따라 MIT의 Dresselhaus 교수가 주장한 나노 구조체 방법은 열 전도도 값에서 직접적으로 문제가 되고 있는 κ_{ph} 값을 낮추는 것이 주된 목적이다. ^{4)-6), 17), 18), 19)}

이를 제어하기 위해서 적용한 것은 고전적인 크기 효과 (Classical size effect)라고 부를 수 있는 방법으로 나노 구조체

내에서 생성된 다수의 결정립계(Grain boundary)에서 포논(phonon)을 산란(scattering)시키는 것이 주된 목표이다. 결정립계의 밀도를 증가시키면 포논 산란도 증가하게 됨으로 포논에 의한 열 전도도를 감소시켜 높은 성능의 열전재료를 제조할 수 있다. 이렇게 제어된 열 전도도는 비데만-프란츠 법칙을 이용하여 전기 전도도 값과 분리 될 수 있다. ^{2), 4)-6)}

기존 열전재료 연구에서는 낮은 열전도도를 얻기 위해서 두 가지 관점에서 접근이 이루어져 왔다. 그 두 가지 접근법은 큰 물질에서부터 파쇄하여 내려가는 하향식(Top down)법과 작은 물질에서부터 시작하는 상향식(Bottom up)법으로 이는 나노 물질을 만드는 방법과 동일하다. ¹⁰⁾ 특히 상향식법 중 고 에너지 볼 밀링 방법 중 하나인 기계적 합금화(Mechanical alloying)방법을 통해 나노 분말을 만들어서 물질을 제조하는 방법이 가장 널리 사용되고 있다. 특히 국내에서 국내의 Hoyoung Kim²⁴⁾ 등은 Bi₂Te₃분말의 크기와 모양에 따라서도 이러한 영향이 있음을 보고한바 있다. Kim등에 따르면 분말의 모양이 원형(spherical) 보다는 얇은 조각(flake type)의 형태에서 이방적인 특성과 열전 특성이 좋게 나타난다고 실험적으로 보고한바 있다.

나노 구조체와 유사한 방법의 하나인 나노 복합체(Nano

composite)²⁰⁾⁻²³⁾의 경우에는 나노 구조체 내부에 나노 복합체라 불리는 물질을 집어 넣음으로써 산란지점(Scattering center)의 숫자를 증가 시켜서 κ_{ph} 값을 낮추는 방법이다. 이 방법은 나노 구조체를 이용하여 산란지점을 증가하는 효과 외에 도핑을 통해 물질의 에너지 준위의 조정 효과도 얻을 수 있다. 이러한 두 가지 효과를 통해 열전재료의 열전도도 감소와 더불어 전기 전도도와 Seebeck 계수의 상승을 기대할 수 있다. 대표적인 나노 복합체의 첨가물들은 Al_2O_3 ²¹⁾, CNT²²⁾와 전도성이 좋은 Cu²³⁾ 등이 있다. 이 Cu가 첨가된 나노 복합체의 경우 repressing을 실시했던 Gang chen등이 추가적인 실험을 한 것으로써, 전기 전도도와 열기전력을 상승 시킴과 동시에 열 전도도를 낮추려는 시도이다.²⁰⁾

이러한 나노 스케일에서의 결함과 결정립계를 이용하는 방법 외에도 마이크로와 메조 크기의 결함에 의한 열 전도도 감소 연구가 최근 활발하게 진행되고 있다.^{39), 44)} 초창기 결함을 이용하여 열전도도를 낮추려는 연구는 나노 스케일의 결함을 이용하려는 것이 대부분이었다. 이는 MIT의 Dresselhaus 교수가 나노 구조체의 가장 이론적인 거동인 양자 가둠(Quantum confinement) 효과를 구현하기 위해서는 나노 스케일 결함만이 가능하다고 주장하였기 때문이다.⁴⁾⁻⁶⁾ 하지만, 최근에

G.Snyder³⁹⁾나 Biswas⁴⁴⁾ 등은 이러한 micro 부터 nano 까지의 다양한 크기의 결함들이 열 전도도를 낮출 수 있다고 주장을 하였으며, 실제 이러한 방법을 적용한 실험을 통하여 열전 효율을 나타내는 zT 값이 bulk 물질에서도 2.2 를 기록하는 실용성을 보여주었다. ⁴⁴⁾

2-4. Bi_2Te_3 의 특성(Characteristics of Bi_2Te_3)

Bi_2Te_3 는 대표적인 Telluride계 화합물로서, 현재 실용화되고 있는 가장 일반적인 열전재료이다. 상온에서 사용되는 열전재료 중에서 가장 역사가 오래되었으며, 1950년부터 개발이 되었다. 초기의 발견에서 보여줬던 최대의 zT 값은 0.6정도였으며, 우주항공산업에 많이 쓰였었다. 이후 여러 가지 구조적인 변화와 Doping등을 통해서 현재 zT 값은 1.5정도까지 상승하는 등의 향상을 보여주고 있다. ^{1)-6), 45)}

Bi_2Te_3 계 화합물은 p-type과 n-type의 2가지 형태가 모두 존재하는 열전 반도체로서, 상온~300℃의 온도 영역 내에서 높은 열전특성을 나타낸다.

Bi_2Te_3 의 결정구조는 육방정의 층상구조로 Te(1)에서 다음 Te(1)까지를 Quintuple구조라고 부른다. 그림에 나타내었듯이 단위 격자를 구성하는 원자배열 $\text{Te}(1)\text{-Bi-Te}(2)\text{-Bi-Te}(1)\cdots\text{Te}(1)\text{-Bi-Te}(2)\text{-Bi-Te}(1)$ 의 형태로, 강한 공유결합(Covalent Bonding)을 하고 있는 Bi-Te 결합과 상대적으로 약한 $\text{Te}(1)\cdots\text{Te}(1)$ 간의 반 데르 발스(Van der Waals) 힘에 의한 약한 결합부분이 존재한다. 결정구조에서 공유결합을 하고 있는 결합 부분은

소재의 전기적인 특성을 담담하게 되며 상대적으로 약한 부분인 반 데르 발스 결합은 열 전도도를 억제하는 역할을 하고 있다. 이에 따라 전기적 성질에 이방성(anisotropic)이 존재하는데, c축에 수직한 방향의 비저항이 c축에 평행한 방향에 비하여 낮은 것으로 알려져 있다. 통상적인 열전소재는 그림의 구조처럼 열 전달을 억제하는 결정 구조를 가지는 것이 대부분이다. 이 결정의 층상 구조로 인하여 열전소재의 Z 축 과 X/ Y 축간 에너지 변환효율이 서로 다른값을 가지므로 이방적인 특성을 보인다. 따라서 단결정이나 에피 박막을 이용한 열전소재의 경우 열전소재의 결정 배향방향에 따라 에너지 변환효율이 달라진다.⁴⁵⁾

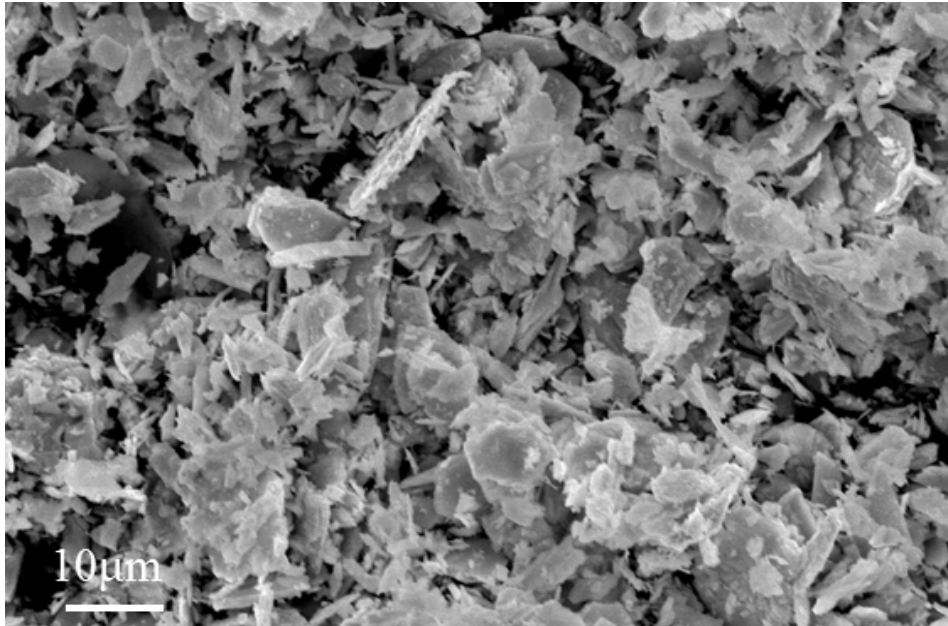


그림 2-4. 1 본 실험에서 사용한 Bi₂Te₃ powder의 SEM 이미지.

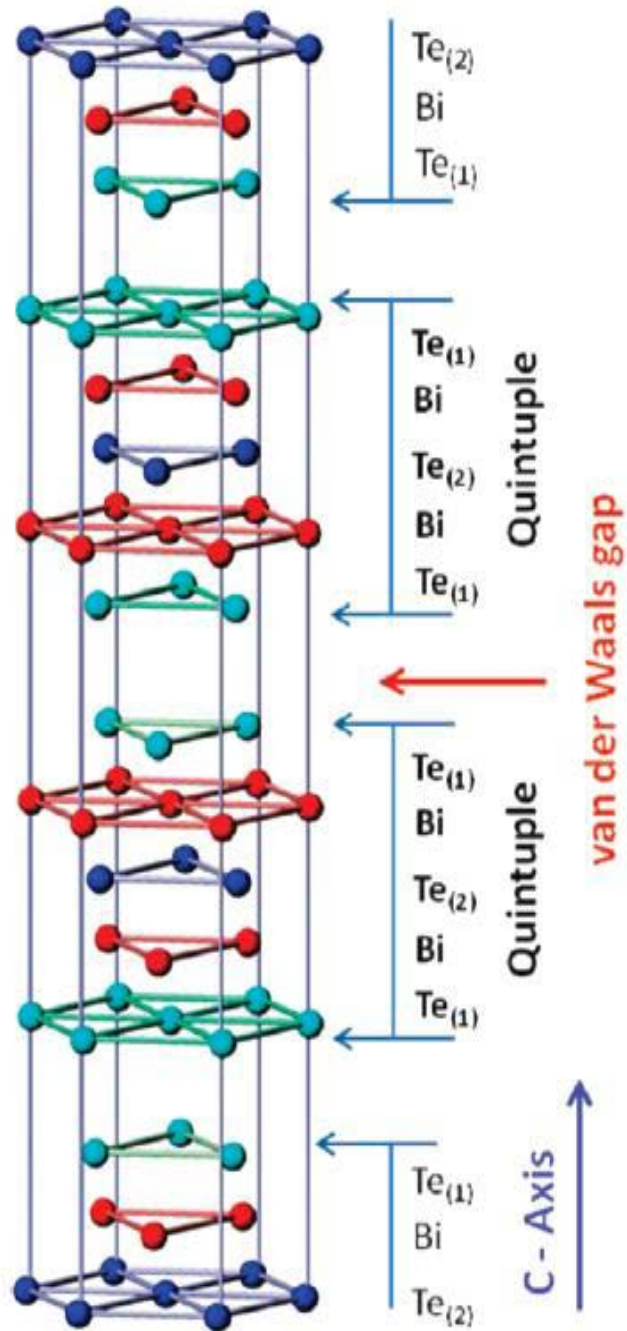


그림 2-4. $2 \text{ Bi}_2\text{Te}_3$ 의 결정구조. ⁴⁵⁾

2-5. 통전활성 소결법(Spark Plasma Sintering)

기존의 대표적인 Bulk 소결법인 Hot pressing 이나 HIP(hot isotropic press)법 등을 비롯한 기존의 상압 소결 방식들에 비해 단시간에 소결이 가능한 통전활성소결법(SPS)은 높은 소결밀도를 얻을 수 있는 방법으로 알려져 있다. 그러한 장점으로 인해 난소결성 물질의 소결에 널리 응용되고 있다.²⁷⁾

통전활성 소결법은 1930년대 말 미국에서 전기 에너지를 이용한 소결에 관한 방법을 연구하면서 시작되었으며 60년대 들어 plasma sintering에 대한 이해가 되기 시작하면서 pulsed current 적용에 기초한 유사한 제조 공정이 일본에서 연구되었다. 그러나 그 당시 기술력 부재와 특허에 의한 규제로 인하여 사용상에 한계가 있었으나 80년대 중반 무렵 특허의 규제가 풀리게 되면서 90년대에 들어 그 연구가 활발히 진행되었다.^{25), 25)}

통전활성 소결법은 Field Assisted Sintering Technique (FAST) 혹은 Pulsed Electric Current Sintering (PECS)로도 알려졌으며 graphite die에 직접적으로 분말 입자를 장입한 뒤 current와 on-off voltage를 인가하기 때문에 외부에서 열을 가하는 기존의 hot press와 다른 양상을 띠고 있다. Pulse 형태의 직류 전류가 분말

사이의 틈에 발생시키는 고온 플라즈마로 내부에서 열이 발생하며 순간적으로 가해지는 전류로 인해 heating rate와 cooling rate를 쉽게 조절할 수 있다. 이러한 조절의 용이성 때문에 소결 시간이 매우 짧고 빠르며 높은 밀도의 소결체를 얻을 수 있다는 것이 큰 장점이다. 그림에서 볼 수 있듯이 소결 초기에는 과량의 전류에 의해 입자 간에 플라즈마가 생성되고 이로써 자발적으로 열이 발생한다. 이 열에 의해 입자간 접촉부위 표면에 neck이 형성되면 전류에 의한 Joule heating으로 이어진다. 소결이 어느 정도 진행되면 플라즈마는 더 이상 발생되지 않지만 pulse형태로 가해지는 전류에 의해 시편은 더욱 치밀하게 된다.

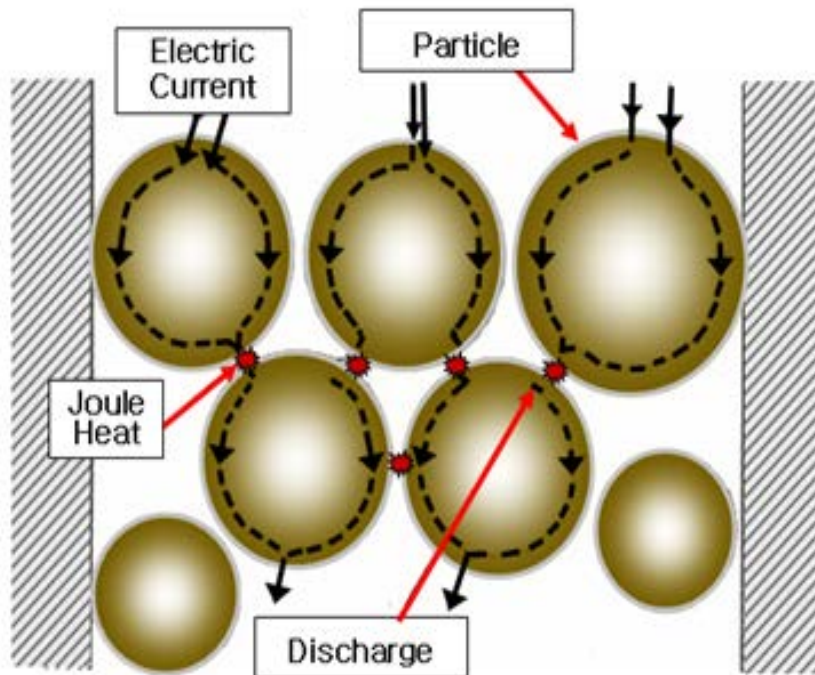


그림 2-5. 1 Graphite die내에서 일어나는 반응²⁷⁾

통전활성 소결법은 저온에서 2,000°C이상의 고온 영역까지 온도 제어가 가능하고 방전 현상에 의해 진공 및 환원 분위기, 대기 중에서도 소결이 가능하다는 장점이 있다. 그리고 장시간 소결시 발생하는 불필요한 용질원자의 석출이나 미세 석출물, 결정립 성장을 억제할 수 있다. 따라서 통전활성 소결법으로 세라믹 복합재 및 금속계 복합재의 소결, 비정질 재료, 금속간 화합물 등의 합성 및 소결이 가능해졌다.²⁷⁾

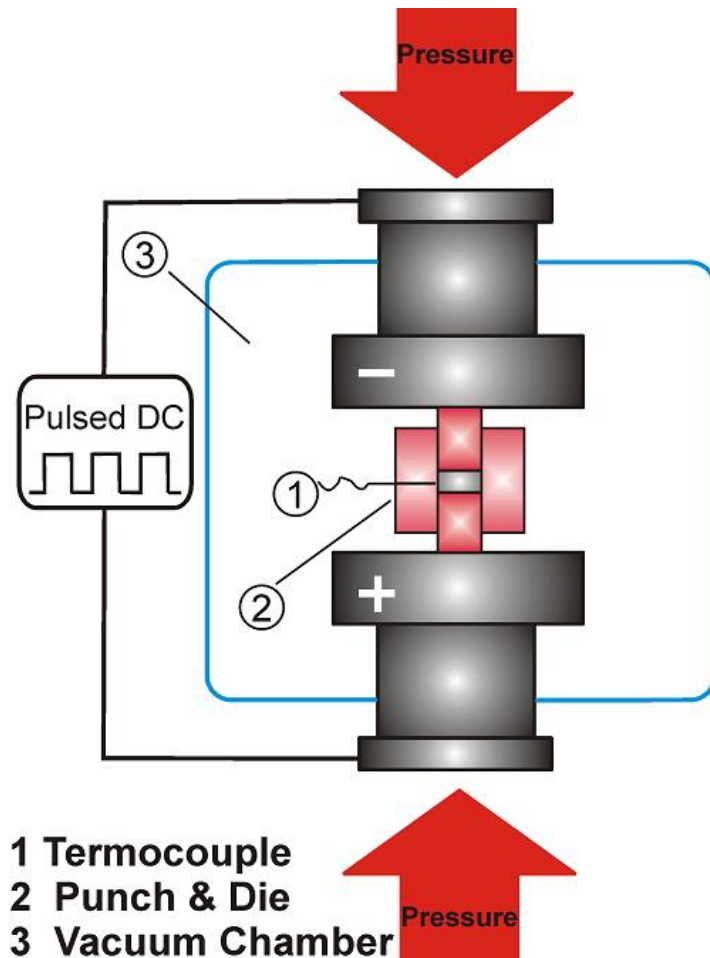


그림 2-5. 2 SPS의 간단한 모식도²⁷⁾

통전활성소결법의 특징으로는 방전 플라즈마의 생성, 전계 효과, 전류 효과, 방전 플라즈마에 의한 충격, 빠른 승온 및 냉각속도로 정리 될 수 있다. 플라즈마의 생성은 새로운 물질의 제조에 응용될 수 있으며 전계 및 전류 효과로 인해 소결성은 증진 될 수 있다. 또한 빠른 승온 및 냉각속도는 흑연 몰드와 시편을 직접 가열함으로써 얻어질 수 있는 특성이며 빠른 소결을 통해 입자성장을 억제하는 것이 가능하기 때문에 나노(nano) 단위의 시작물질을 이용하여, 나노 단위의 입자크기를 갖는 치밀한 소결체를 얻을 수 있는 장점이 있다.²⁷⁾

통전활성 소결법 시스템의 기본적인 구조로서 크게 2부분으로 구성되었다고 볼 수 있다. 실제적인 반응이 일어나는 챔버(Chamber)부와 소결의 조건을 제어하는 제어(Control)부로 구성되어 있다. 먼저 챔버부에는 분말 입자가 장입된 graphite die에 압력을 인가할 수 있는 수직 축과 직류전원을 인가할 수 있는 punch electrodes, DC-sintering power generator, 수냉식 진공 챔버 등으로 이루어져있다. 제어부에는 각종 분위기를 제어할 수 있는 control mechanism, 압력 표시부, 온도 측정부 등으로 구성되어 있다

2-6. 전자선 조사(Electron Beam Irradiation)

전자선 조사에 관한 설비는 원자 모형의 발견과 그 역사를 같이한다고 볼 수 있다. 1894년 레나드(Phillip. E. A. Lenard)에 의해서 음극선에 관한 연구가 시작이 되었다. 그는 음극선의 석영창 통과 가능성을 연구하였다. 이 결과는 부정적이었으나, 그 후 헤르츠의 힌트를 받아 1894년 알루미늄박(Foil)의 창(Window)을 이용하여 음극선을 관외로 끌어내는 ‘레나르트의 창’의 제작(혹은 레나르트관)에 성공하여, 음극선 연구에 신기원을 열었다.²⁸⁾⁻³⁰⁾

그러한 레나드의 연구가 시행되던 시점에 1897년 톰슨(J. J. Thomson)은 영국 캠브리지의 캐번디시 실험실에서 운동하는 전자에 전기장과 자기장을 걸어주어 그 안에서 전자가 편향되는 것으로부터 전자의 전하량과 질량의 비(비전하)를 측정한 실험을 진행하였다. 레나드와 톰슨의 음극선 실험 이후 선(Ray)에 대한 많은 연구가 진행이 되었으며, 그러한 연구의 일환으로 쿨리지(William David Coolidge)의 열음극X선관이 개발이 되었다(그림2-6.1). 쿨리지가 제작한 열음극X선관에서 전자선을 발생시키는 발생물질로서 연성을 가진 텅스텐이 이용됨에 따라 전자를 발생시키는 설비들의 연구개발이 가속화 되었다.^{28), 29), 31}

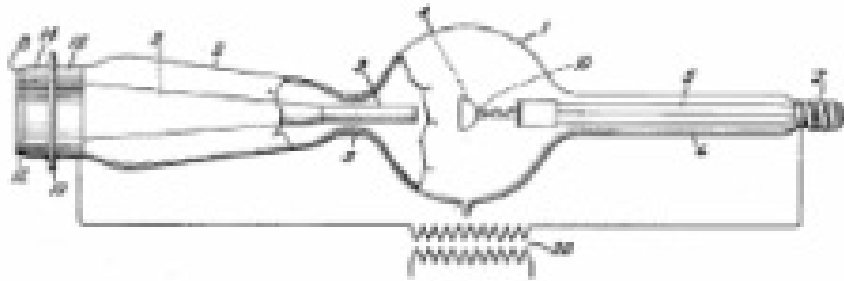


그림 2-6. 1 클리지의 열음극X선관³¹⁾

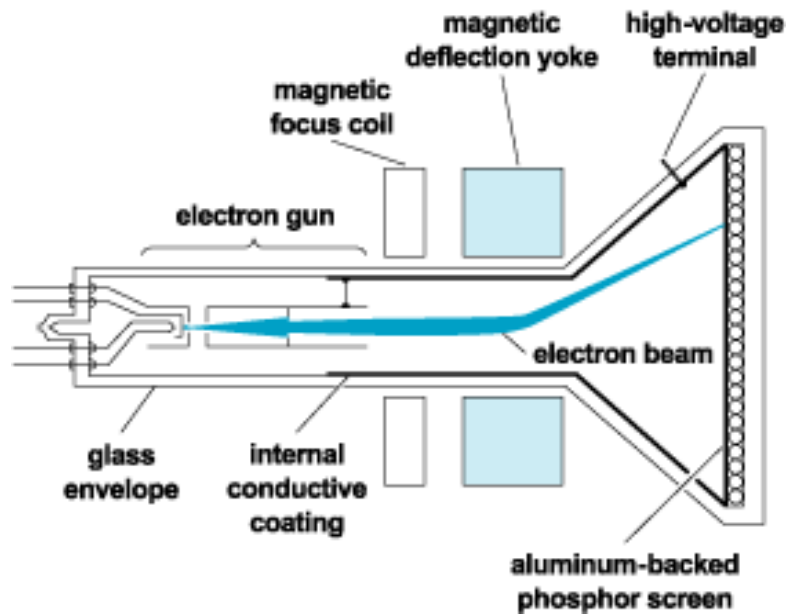


그림 2-6. 2 톰슨의 음극선관.⁴⁷⁾

전자선은 일정한 에너지를 갖는 전자의 다발을 말한다. 보통은 전자총이라 불리는 장비에서 집속 되어 나오는 형태를 띠며, 전자총에서 나오는 속도가 거의 균일한 전자의 연속적인 흐름을 말한다. 파장이 극히 짧으므로 진공인 경우 또는 전기장·자기장이 없을 경우에는 직선의 형태로 전파된다고 보아도 된다. 전자선의 성질

은 개개의 전자가 갖는 운동 에너지와 단위 시간당 전자의 수에 의해서 정해지기 때문에 전자선의 에너지를 나타내는 가속전압과 전류 값에 의해서 나타내는 경우가 많다. 비교적 낮은 가속전압은 정류관에 의해서 얻어지며 높은 에너지의 전자선을 얻기 위해서는 전자가속장치가 사용된다.³¹⁾

2-7. 전자선 조사를 이용한 연구 동향

(Research trends of Electron Beam Irradiation)

전자선 조사를 이용한 연구는 물질의 기계적 강도 향상 연구, 비정질의 형상을 가진 물질의 결정성을 높이는 연구, 그 반대로 결정성이 있는 물질에 장시간의 전자선을 조사함으로써 그 결정형태를 파괴하여 비정질로 변형시키는 연구 등이 다양한 분야에서 활발하게 진행 중이다. 하지만, 과거의 실험들은 낙후된 전자선 조사 설비를 이용한 사례가 많으며 근래에 들어서 진행된 실험들 또한 SEM 이나 TEM 등의 상대적으로 에너지 출력이 낮은 설비들을 이용하여 실험을 진행하였다. 이는 전자선 조사 설비 자체가 아직까지 대중화되지 않은 것도 하나의 원인이라고 볼 수 있다.³¹⁾

전자선 조사를 이용한 연구 중 초전도체 YBCO 에 전자선 조사를 실시함으로써 물질 내의 Cu-O 층에 있는 산소의 위치를 변이 시킴으로써 침입형 자리(Interstitial site)등을 생성시켜서 성능의 변화를 꾀하는 연구가 보고된 바 있다.³³⁾ 하지만, 이에 사용된 전자선 장비는 전자선을 가속시켜서 강한 전자빔을 쏘는

장비가 아닌 일반적인 전자총만을 이용한 장비였다. 그렇기 때문에 이러한 TEM 장비나 SEM 장비 등을 이용하게 되면 가속기를 전자 집속 장치로 사용한 것과 에너지 출력부분에서 차이가 나기 때문에 정확한 효과를 기대하기에는 어려운 점이 많았다.^{30), 31)}

또한, 최근 들어 실시된 실험에는 전자선을 조사함으로써 스테인리스 강(Stainless Steel)^{34), 35)}의 표면의 기계적 강도를 높이는 실험 등이 실행되었으며, 점차 실용 분야를 넓혀가고 있는 Graphene³⁶⁾분야에서도 전도 성과 관련하여 성능을 높이기 위하여 전자선 조사를 실시한 뒤 나노 구조와 비정질 구조 등으로 변형을 시키는 실험들이 진행이 되었다. 더불어 실리콘 기판(Silicon wafer) 내에 마이크로 결함 등을 생성시켜 기판의 수명을 증가시키는 연구는 전자선을 이용한 연구 중 가장 많은 연구가 진행된 분야이다.³¹⁾

앞선 다른 분야의 실험 들에도 불구하고 아직까지 열전재료에 전자선 조사를 실시하여 미세구조의 변화 및 특성변화를 관찰한 연구는 보고된 바가 없다. 열전재료에 전자선을 조사함으로써, 미세구조의 변화에 따른 열전도도(Thermal conductivity)의

감소와 전자선에 의한 전도 전자들의 변화에 따른 전기 전도도(Electrical conductivity)의 향상을 기대할 수 있다.

본 연구에서는 최초로 전자선 조사가 Bi_2Te_3 열전 재료의 미세구조와 더불어 열전도도, 전기 전도도와 같은 열전 특성에 미치는 영향을 관찰, 분석하였다

3. 실험방법

3-1. 시편 제조

본 실험에서는 원료 분말로 metal base 의 상용 Bi_2Te_3 (Alfa Aesar, 순도 99.98%)를 사용하였다. 적정량의 분말을 칭량한 후 graphite die 에 장입하고, carbon punch 를 이용하여 상하부를 막은 뒤 SPS 챔버 내에 넣는다.

실제 소결 과정은 사전 실험에서 확인한 후 30MPa 의 압력과

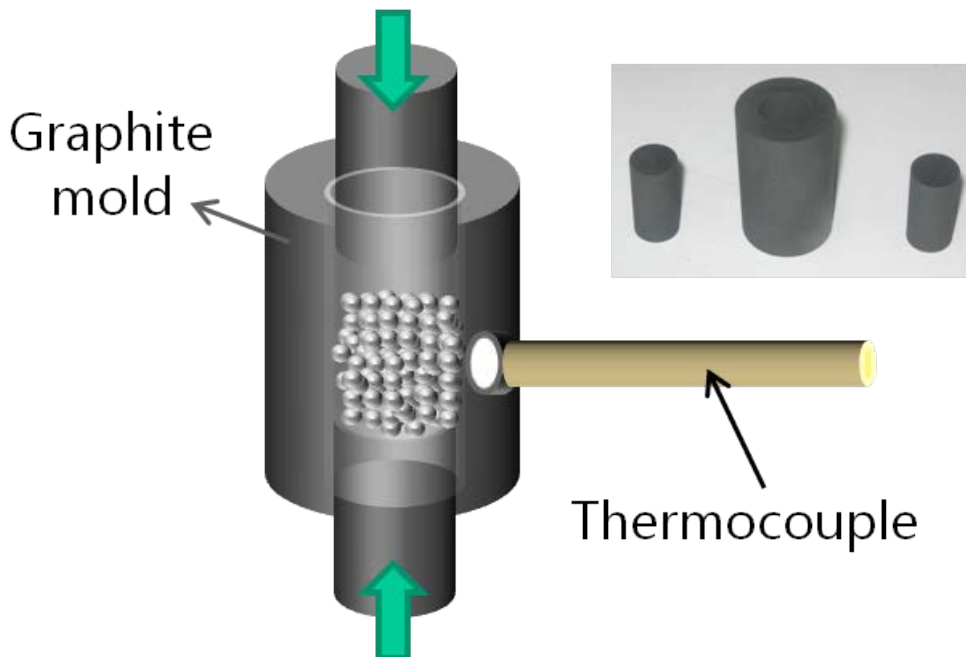


그림 3-1. 1 Graphite mold(carbon die) and punch

200mTorr 의 진공 분위기에서 실시되었다. 사전 실험을 통해 20, 40 Mpa 의 압력에서 동일한 조건으로 소결 실험을 진행한 결과, 20Mpa 의 경우에는 30 MPa 의 압력 조건에 비해 낮은 상대 밀도 값을 보였으며, 40Mpa 의 경우에는 graphite die 의 상부와 하부에 carbon punch 로부터 가해지는 압력으로 인해 그와 수직된 방향으로 팽창하는 압력이 생성되어서 die 가 파괴되는 현상이 발생하였다.

또한 소결 온도는 사전의 실험을 통하여 소결 밀도 97%이상을 얻을 수 있었던 소결 온도인 400℃ (80℃/min) 로 결정하였다. 해당 온도로 승온 시킨 후 400℃ 에서 5 분간 유지한 뒤 시편을 공냉시킨 후 회수하였다.

소결온도	400℃
소결시간	5min
소결 압력	30Mpa
진공도	200mTorr
승온속도	80℃/min

표 3-1.1 Bi₂Te₃의 SPS 소결 조건

3-2. 미세조직 관찰 및 Hall 효과 측정

(Microstructure analysis and Hall measurement)

Bi_2Te_3 bulk 시편의 전자선 조사 선량의 변화에 따른 미세구조 변화를 관찰하기 위하여, 표면에서의 변화를 살펴본 표면 시편군과 전자선의 투과 정도 판단과 내부에서의 변화 관찰을 위한 단면 시편군을 준비하였다. 좀 더 정확한 표면과 단면의 관찰을 위하여 시편의 관찰면을 연마하여 준비하였다.

표면 관찰은 전계 방출 주사전자현미경 (FE-SEM: Field-Emission Scanning Electron Microscope) 을 사용하여 진행되었으며, SU70(Hitachi)과 SUPRA 55VP(Carl Zeiss)을 사용하여 미세구조 이미지를 관찰하였다.

또한, 전자선 조사 이후 물질 내에서 실제 Te 가 휘발되었는지 여부를 확인하기 위하여 시편의 미세구조 관찰 시 결함이 생성된 부위에 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)를 이용하여 line profiling 을 진행하였고, 이를 통해 Te 의 휘발에 따른 Bi/Te 의 조성 변화를 확인하였다. Te 의 휘발에 따른 시편 내의 운반자 농도와 이동도 변화를 확인하기 위하여, Hall measurement

system (Ecopia, HMS-3000) 을 사용하여 Hall 효과 측정을 하였다. 정확한 Hall 효과 측정을 위하여, 벌크 시편을 각각 2.5mm*2.5mm 길이와 두께는 약 100 μ m 의 두께를 갖는 정사각형 형태의 박막으로 연마하였다. 최대한 박막의 형태를 가지도록 얇게 가공하였지만, 일반적으로 Hall 효과 측정은 2D 구조를 갖는 박막 시편과 같은 재료를 대상으로 하는 경우가 많으며, 실제 사용된 장비 또한 박막을 대상으로 측정하는 장비이기 때문에, 본 실험에서는 위와 같은 이유로 인해 오차 변수가 존재한다.

3-3. 전자선 조사 (Electron Beam Irradiation)

전자선 조사는 선형전자가속기(EB-tech, ELV 1)를 사용하여 실시하였으며, 조사 선량은 10MeV 의 전압 1mA 의 전류 조건에서 실시되었다. 장비의 1 회당조사 선량을 감안하여 50KGy, 100KGy, 150KGy 의 선량으로 실험이 진행되었으며, 최대 선량은 사전 실험을 통해서 물질이 파괴되지 않는 200KGy 이하의



그림 3-3. 1 전자선 가속 장비(ELV1)의 사진

세기로 결정되었다. 전자선의 조사 선량의 단위인 1K Gy 는 1KJ/Kg 의 단위와 동일한 에너지를 갖는다. 일반적인 전자선 조사의 투과 깊이는 아래 표 3-3.1 에 나타내었다.

Specimen type	Electron energy	Penetration depth
Thin-Film	80 ~ 300KeV	0.4mm
Thick-Film	300 ~ 800KeV	2mm
Wire & Cable	0.4 ~ 3MeV	10mm
Bulk	3 ~ 10MeV	40mm

표 3-3.1 전자선의 가속 전압과 시편 형태에 따른 전자선 투과 깊이

이때의 투과 깊이에 대한 물질의 특성은 기본적으로 밀도가 1 g/cm³ 일때를 기준으로 한다. 하지만, Bi₂Te₃ 소결체의 경우에는 시편의 밀도가 7 g/cm³ 이상이기 때문에 전자선 조사를 실시한 경우 실제로 이 전자선이 물질을 모두 투과하였는지 판단하기 어렵다. Bi₂Te₃ 시편의 정확한 전자선 투과 깊이를 알아보기 위하여 그림 3-3.2 에 나타낸 것과 같이 밀도가 Bi₂Te₃ 와 비슷한 철 시편을 이용하여 두께에 따른 투과 여부에 대한 시뮬레이션을 실시하였다.

시뮬레이션 결과를 살펴보게 되면, 4mm 의 두께를 가지는 밀도 7g/cm^3 의 시편에 대해 단면과 양면에서 전자선 조사를 실시하였을 때, 동일하게 전자선이 물질을 전부 투과하였다. 시뮬레이션을 통하여, 전자선의 투과 여부가 재료의 밀도뿐만 아니라, 시편의 두께에 의해서도 영향을 받는다.



그림 3-3. 2 철을 이용하여 양면과 단면의 투과 깊이에 대한 시뮬레이션 결과

시 편	Fe
두께	4mm
밀도	7 g/cm ³
조사조건	10MeV, 1mA

표 3-3.2 전자선 투과 깊이 시뮬레이션에 사용된 물질의 밀도, 두께, 조사 조건

3-4. 열기전력 및 전기전도도 측정

(Seebeck& Electrical conductivity measurement)

현재 열전물질의 전기적인 특성을 나타내는 지표인 전기 전도도와 Seebeck 계수의 측정 방법 및 시편에 대한 국제 표준은 명확하게 정해져 있지 않다. 열전특성에 대하여 신뢰성 있는 데이터를 얻기 위해 상용화된 장비로는 대표적으로 RZ 2001 series (일본, Ozawa Science)와 ZEM series (일본, ULVAC)가 대표적으로 알려져 있다. 본 연구에서는 이 중 RZ 2001 series 의 RZ 2001i (일본, Ozawa Science) 열전 물성 측정 장치를 이용하여 열기전력과 전기 전도도를 측정하였다.

소결체들은 Seebeck 계수와 전기 전도도 측정에 적합하도록 다이아몬드 절단기를 사용하여 약 $2.5 \times 2.5 \times 10 \text{ mm}$ 크기의 바(bar) 형태로 가공되었다. 측정 과정에서 전기 전도도를 측정하기 위한 전극 재료로는 백금선을 사용하였으며, 시편의 길이 방향으로 3등분하는 지점에 감았다. 그림 3-4.1 은 열전 특성 측정 장비의 실물 사진이다. 장치는 크게 전기로, 샘플 장입부, 온도 제어부, 전류공급기와 디지털 멀티미터로 구성된 측정부 등으로 구성되어 있다. 시편을 R-type의 열전대가 부착된 백금 판 사이에 끼워

넣고, 시편의 lead선을 측정 cell의 lead선과 연결하여 sample을 장착하였다. 백금 판과 시편의 전기적 접촉은 압축 스프링을 사용하여 전기적으로 접촉시켰다.

전기 전도도는 직류 4단자 법으로 측정하였다. R-type 열전대의 백금선을 전류 probe로 사용하였고, 시편에 부착한 lead선은 전압 probe로 사용하였다. 크기가 다른 전류를 시편에 흘려주면서, 전압 probe간의 전압 강하를 측정하여 얻은 $I - V$ 곡선으로부터 저항을 계산하고 전극면적과 전압 probe간 거리로부터 계산한 형상 계수로 보정하여 전기 전도도 값을 얻을 수 있다.

Seebeck 계수는 정상 상태 법으로 측정 하였다. 시편 한쪽 면에 차가운 공기를 흘려주어 시편에 온도 차를 인가하고, 시편의 온도 차에 대한 발생 전압의 비로부터 Seebeck 계수 값을 구하였다.



그림 3-4.1 Ozawa Science의 열전 측정 장비의 실제 모습

3-5. 열 전도도 측정

(Thermal conductivity measurement)

일반적으로 열 전도도는 물질의 열 확산도와 밀도 그리고 비열 값의 곱으로 계산한다. 이때 열전도란 열이 물질 내의 온도가 높은 부분에서 낮은 부분으로 이동하는 현상을 말한다. 열 전도도(Thermal conductivity)는 하나의 재료가 열을 전달할 수 있는 능력을 특징짓는 성질이며, 일반적인 식은 다음의 식(3-1)과 같이 표현한다.²⁾

$$\kappa = C_p * \rho * D$$

식(3-1)

이때 k 가 열전도도이며, C_p 는 물질의 비열, ρ 는 물질의 밀도 그리고 D 는 열확산율이다. 또, 식 (3-2) 같이 쓸 수 있다.

$$q = k \frac{dT}{dx}$$

식(3-2)

여기서 q 는 열유량(heat flux), 즉 단위시간, 단위면적(면적은 열흐름 방향에 수직한 것을 취한다.)에 대한 열 흐름을 나타내고, k 는 열전도율, dT/dx 는 전도 매질을 통하여 나타나는 온도

구배(temperature gradient)이다. q 와 k 의 단위는 각각 W/m^2 과 W/mK 이다. 식 (3-2)은 시간에 따라 열 유량이 변하지 않는 정상 상태의 열 흐름에 대해서만 적용되는 식이다. 또한 식에서 보인 표시는 열 흐름이 뜨거운 곳에서 차가운 곳으로, 또는 온도 구배의 아래 방향으로 이루어지고 있다는 것을 뜻한다.

본 연구에서는 TC-7000(ULVAC)를 사용하여 레이저 섬광 가열법(Laser flash method)으로 물질의 열 확산도를 측정하였으며, 물질의 밀도는 아르키메데스 법을 이용하여 측정하였다. 비열은 International Thermoelectric Society(ITS)에 명시된 수식을 이용하여 계산하였다.

4. 결과 및 토의

4-1. XRD 분석(X-Ray Diffraction analysis)

XRD는 X-선을 시료의 표면에 충돌시켜 발생하는 회절을 이용한다. X-선이 시료의 표면에 충돌하여 특정 방향으로 회절이 발생한다. 이때 시료의 표면과 충돌한 뒤의 회절된 빔을 디텍터로 모아서 하나의 패턴을 얻을 수 있게 된다. 만약 시료의 원자가 주기적으로 배열되어 있어 결정성을 가지고 있다면 X-선 회절 무늬의 패턴도 규칙성을 띄게 되는데, 이를 통해 시료의 결정 구조와 상 분석이 가능하고 우선 배향성 및 결정성 정보를 얻을 수 있다.

XRD는 시료에 대한 제한이 적고 비파괴 검사가 가능하다. 시료는 금속, 합금, 무기화합물, 유기화합물, 광물, 폴리머 등 거의 대부분의 물질의 측정이 가능하다. 또한 시료 형태에 대한 제한도 적어 분말, 판상, 액체, 리본, 박막 시료에 대해서도 측정이 가능하며 물질의 결정 구조와 결합 상태가 다르면 회절 패턴의 형태가 변하므로 표준 물질의 데이터와 대조하여 물질을 구별할 수 있고 회절 peak의 강도를 이용하여 각 상(phase)의 정량 분석이 가능하다.

그림 4-1.1은 소결 전 원료 분말과 SPS 소결 후 벌크 시편의 XRD를 측정한 결과이다. 분말과 벌크의 XRD 패턴은 Bi₂Te₃의 JCPDS (PDF card No.00-015-0863)와 peak위치와 일치하는 것을 확인하였다. 하지만, intensity의 경우 SPS 소결 후 (00l)축의 intensity가 증가하였으며, 이를 통해 소결시 Bi₂Te₃가 C축 성장을 한다는 것을 알 수 있다.

Bi₂Te₃ 원료 분말의 XRD와 소결 후인 벌크의 XRD를 비교하였을 때, 전자선 조사 선량을 50, 100, 150KG로 변화하며 조사한 시편과 아무런 처리를 하지 않은 시편의 X-선 회절패턴 peak의 반값폭 (Full-width-Half-Maximum)을 비교해 본 결과, 아무런 처리를 하지 않은 시편보다 전자선 조사 처리를 한 뒤의 시편에서의 반값폭이 미세하게 감소하였다. 다음의 식(4-1)은 쉐러 공식으로 반값폭이 작을수록 결정립계의 크기가 증가함을 보여준다.⁴⁶⁾

$$t = \frac{0.9\lambda}{BCos\theta_B}$$

식(4-1)

조사된 전자선의 양이 증가할수록 반값폭이 감소하는 것은 전자선에 의한 입자 성장에 의한 영향으로 생각된다.

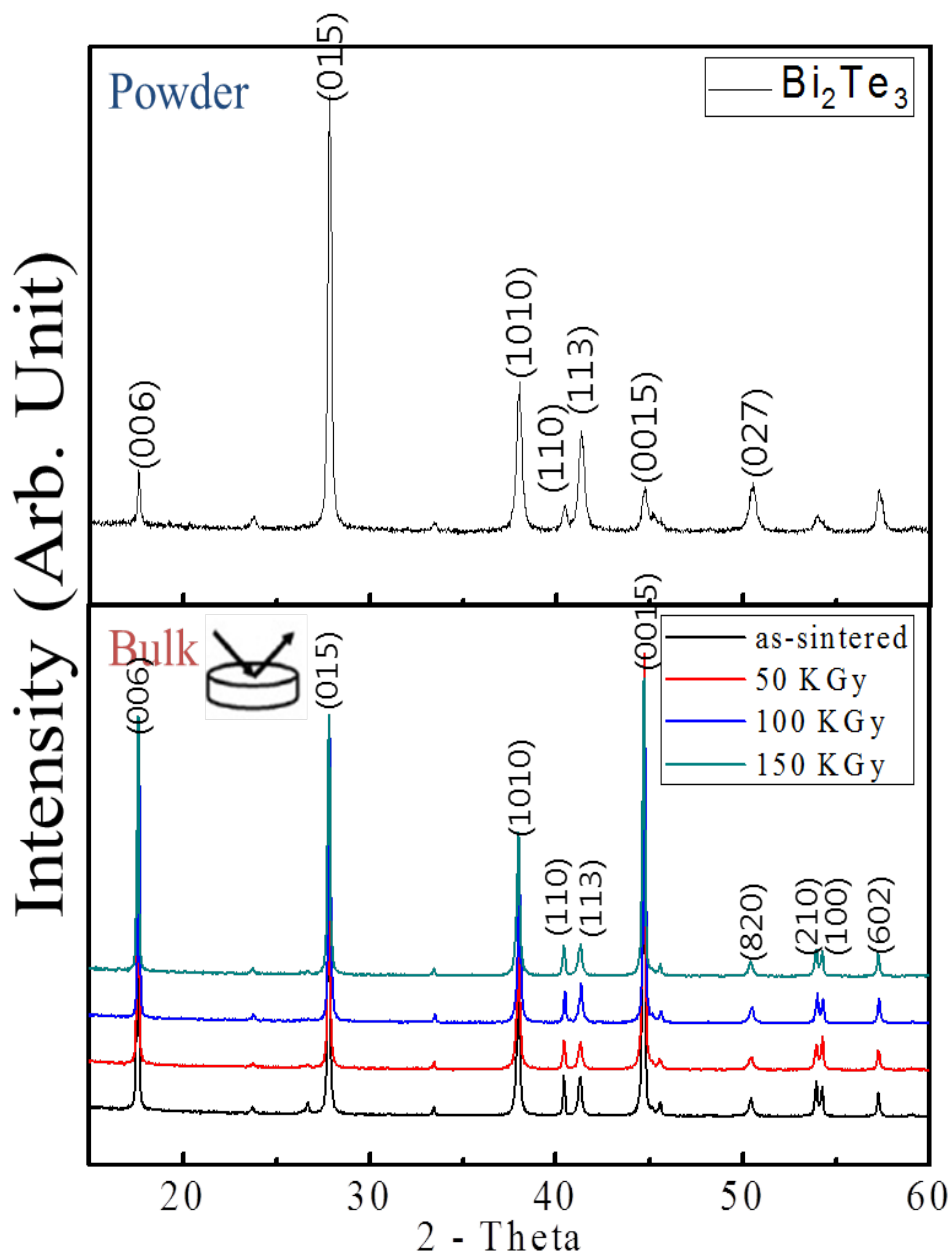


그림 4-1. 1 X-선 회절 패턴에서 나타난 분말과 소결체 간의 intensity 변화

4-2. 미세조직특성(Characteristics of Microstructure)

4-2-1. 표면 미세구조

(Surface microstructure)

전자선 조사에 따른 Bi_2Te_3 열전재료의 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 전자선 조사를 실시한 시편과 실시하지 않은 시편에 표면을 FE-SEM 으로 관찰하였다 (그림 4-2-1.1 과 4-2-1.2). 전자선 조사를 실시하기 이전의 bulk 표면은, 기존 논문에서 보고된 바와 ^{12), 13)} 비슷한 형태의 미세조직을 갖는 것을 알 수 있다. 하지만, 전자선 조사 이후에는 표면의 미세구조에 그림 4-2-1.2 에 표시된 붉은 색 원처럼 결함이 발생하는 것을 알 수 있다. 이 결함은 전자선이 물질을 투과하면서 생성된 것이며, 이는 SEM 이나 TEM 등의 장비를 이용하여 전자선을 조사하였을 때 보고된 결함과 비슷한 결과이다. ^{33), 37), 38)} SEM 이나 TEM 을 이용하여 전자선을 조사하였을 경우 방출되는 전자의 작은 에너지로 인해 국소적인 부분에 적은 결함만 발생한다. 하지만 본 연구에서 사용하는 전자총의 경우 LaB_6 의 전자 소스에서 발생된 전자선을 선형 가속기를 통하여 가속 시키게 되며 이로 인해 10MeV 라는 높은 전압과 넓은 beam size 를 가지게 된다. 높은

에너지를 가지는 전자선을 조사한 결과 짧은 시간 동안 발생한
피해(Damage)의 정도가 심하여 발생한 결함이 증가한다. 또한,
넓은 beam size 를 가지는 전자선을 조사한 결과 결함이
발생하는 영역 또한 시편의 국소 부위에서만 발생하는 SEM 이나
TEM 과 달리 시편 전체에서 살펴볼 수 있다.

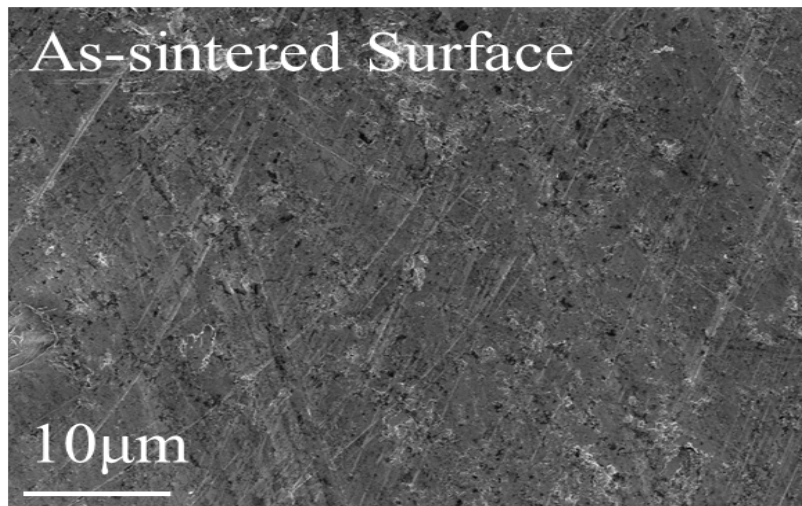


그림 4-2-1. 1 전자선 조사를 실시한 표면의 SEM 이미지

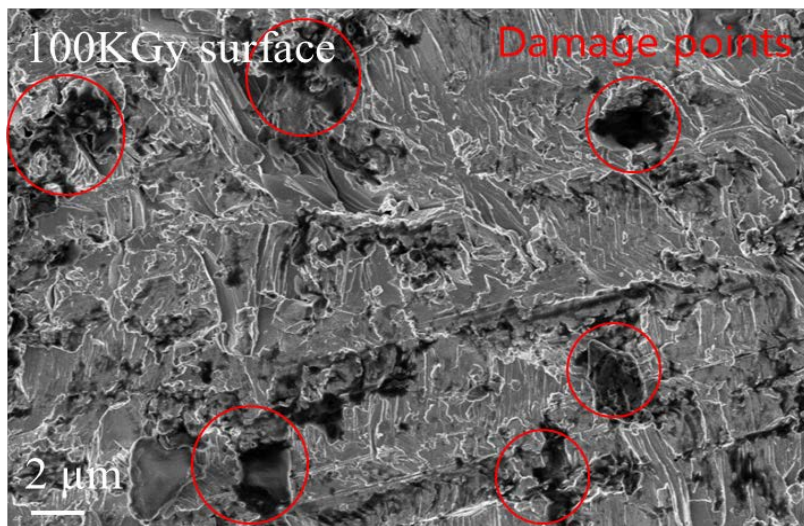


그림 4-2-1. 2 전자선 조사를 실시하지 않은 시편의 표면 SEM 이미지

4-2-2. 파단면 미세구조

(Cross section microstructure)

벌크 재료의 경우 표면이 차지하는 비중이 극히 일부분이므로 시편 내부의 미세구조를 관찰하는 것이 필요하다. 이를 위해 시편 파단면의 전자선 조사에 따른 미세구조 변화를 관찰하는 것이 필요하다.

비교를 위하여 기존에 보고된 SiCN 박막³⁷⁾ 과 ZnO³⁸⁾ 박막에 전자선을 조사시켰을 때 미세구조의 변화를 관찰한 FE-SEM 의 이미지를 그림 4-2-2.1 과 2 에 나타내었다. 기존 결과의 경우 전자선 조사에 의해 박막에 meso-scale 의 결함이 물질 내에서 생성되는 것을 확인할 수 있다.

본 실험에서 진행된 전자선이 조사된 Bi₂Te₃ 의 재료에 있어서도 위와 같은 meso-scale 결함이 시편 내부에 존재하는지 확인하기 위해 파단면을 살펴보았으며, 이를 그림 4-2-2.3 에 나타내었다. 전자선 조사를 실시하지 않은 시편(a)와 달리 전자선 조사한 시편(b, c, d)에서는 meso-scale 의 결함이 관찰되었으며, 조사선량이 증가함에 따라 meso-scale 의 결함들의 크기와 결함 밀도가 증가하였다. 특히 50K Gy 의 시편에서는 1~2 μ m 의 크기를

가지던 결함들이 점차 커지면서 150K Gy 이후에는 최대 10 μ m 까지 커졌다. 이러한 결함들은 조사 선량의 증가에 따라 크기가 커지면서 150K Gy 에서는 적층된 판상의 사이사이에 존재하게 되면서, 그 판상 사이에 균열을 발생시켰다. 200K Gy 이상에서 시편의 균열이 발생한 이유도 이와 같은 이유로 생각된다.

기존의 Bi₂Te₃ 를 비롯한 다른 열전재료들에서 보고된 meso-scale 결함은 소결 공정 시 치밀화(densification)가 되지 않은 부분에서 발생하는 pore^{18), 19)}에 의한 것과 나노 크기와 마이크로 크기의 분말을 혼합하여 소결할 때 발생하는 결함⁴⁴⁾, 물질 내에 이차상 생성에 의한 결함이 있으며³⁹⁾, 이러한 결함들은 열전도도를 저감시킬 수 있다. 본 연구에서는 전자선 조사 이전에는 meso-scale 결함이 관찰되지 않다가, 전자선 조사 후 결함이 발생하는 것으로 보아 전자선 조사에 의해서 Bi₂Te₃ 의 일부 결함이 끊어지면서 생성되는 공공(vacancy)에 의해 meso-scale 의 결함이 생성 되는 것으로, Bi-Te 의 결함에 비해 상대적으로 결합력이 약한 Te(1)-Te(1)의 반 데르 발스 결합이 끊어진다고 볼 수 있다. 이렇게 생성된 공공들은 전자선 조사에

의해 제공되는 에너지에 의해 이동을 하면서 공공 간의 결합으로
인해 meso-scale 의 결합으로 성장하게 된다.

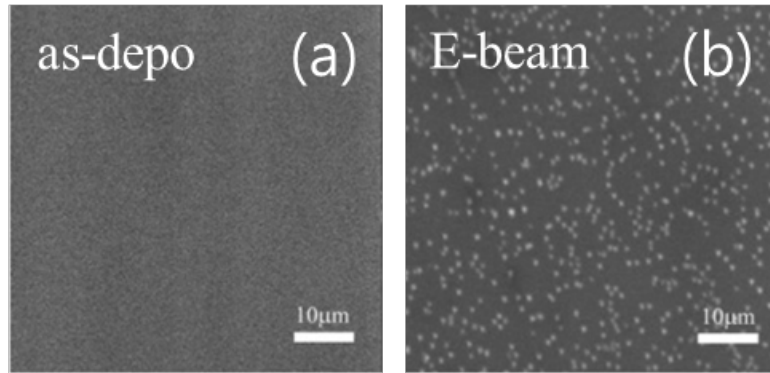


그림 4-2-2. 1 (a) 전자선 조사를 실시하기 전의 SiCN 박막
(b) SiCN 박막 에 전자선 조사 후 생성된 결합의 이미지³⁷⁾

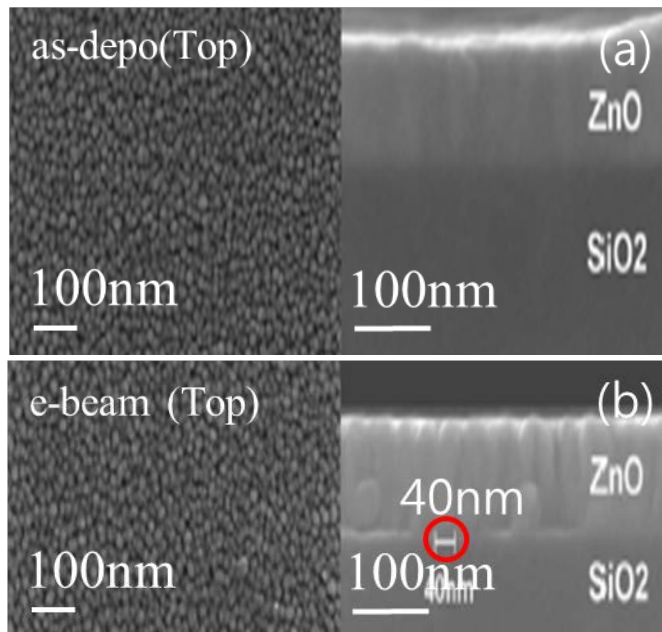


그림 4-2-2. 2 (a) SiO₂의 기판 위에 증착한 ZnO의 박막
(b) ZnO박막에 전자선을 조사 하였을 때 생성되는 meso-scale의 결합 이미지³⁸⁾

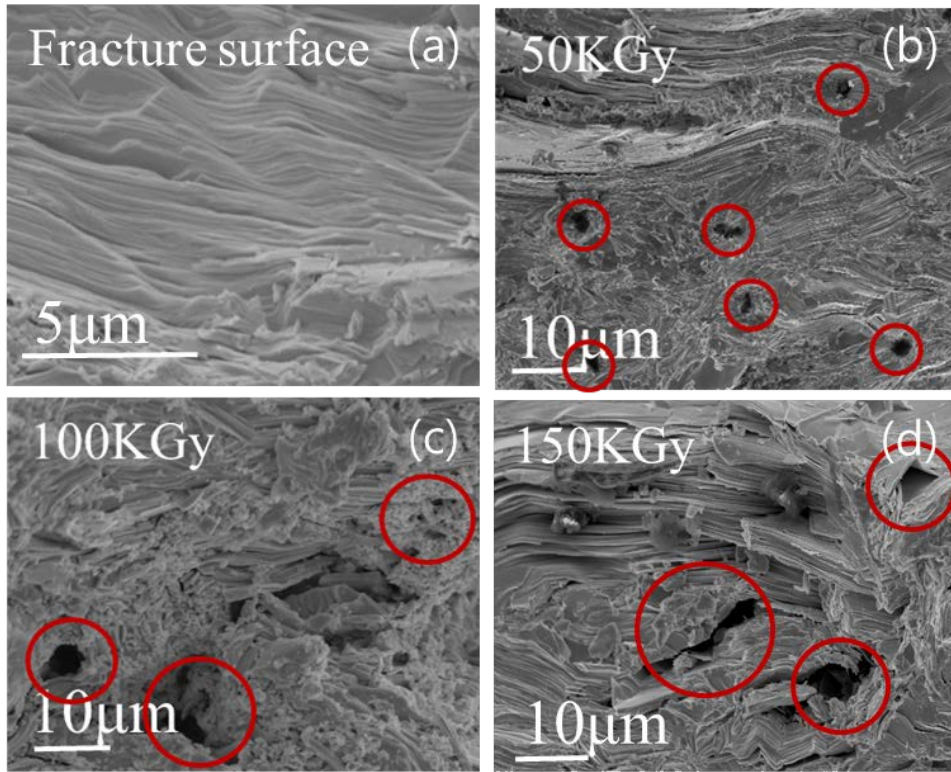


그림 4-2-2.3 전자선 조사를 하지 않은 시편과 전자선 조사 선량을 변화 시킨 미세구조의 SEM 이미지. (a) 전자선 조사를 실시하지 않은 시편의 이미지로 판상의 적층 구조를 가진다. (b), (c), (d) 각각 조사 선량을 50, 100, 150KGy 으로 늘렸을 때 meso-scale의 결함들의 성장을 나타낸다.

4-3. 전자선 조사에 의한 열전 특성 변화

(Changes in Thermoelectric properties)

4-3-1. 열 전도도 변화

(Changes of thermal conductivity)

열 전도도를 낮추기 위해서는 물질 내의 결함의 생성 및 제어가 중요하며, 본 연구에서는 전자선 조사를 통하여 meso-scale의 결함을 이용하여 열 전도도를 감소 시키고자 하였다.

전자선 조사에 발생하는 결함은 정공과 그 정공들이 결합한 meso-scale의 결함 등에 의해 Bi_2Te_3 물질 내에 생성되면 물질의 밀도가 감소를 예측할 수 있다. 물질의 밀도를 아르키메데스 법을 이용하여 측정하여, 표 4-3-1.1에 나타내었다.

Dose	As-sintered	50KGy	100KGy	150KGy
Density	7.52 g/cm ³	7.42 g/cm ³	7.38 g/cm ³	7.3 g/cm ³

표 4-3-1.1 전자선 조사 선량 변화에 따른 밀도의 감소

전자선 조사가 되지 않은 시편의 밀도인 7.52 g/cm³에서 전자선

조사량이 증가함에 따라 밀도가 점차 감소하였으며, 150K Gy의 경우 약 4% 정도의 밀도 감소를 보였다. 이는 전자선 조사에 따른 결함이 증가하기 때문이다.

전자선 조사에 의해 생성된 meso-scale의 결함들이 열 전도도에 미치는 영향을 분석하기 위하여, 열확산율 측정하고, 열전도도를 계산하여 그림 4-3-1.2에 나타내었다. 열 전도도는 앞에서 언급한 식(3-1)에 의해 물질의 비열과 열확산율, 밀도에 의해 결정되는 값이다. 각각의 값을 독립적으로 비교해 보았을 때, 열전도도의 감소는 밀도의 감소와 열확산율의 감소에 기인한 것임을 알 수 있다.

밀도의 감소에 의해 열 전도도가 감소하는 결과는, SPS를 이용하여 소결체를 제조한 후 그 후처리 공정으로서 어닐링(annealing)을 적용한 Zhao등에 의해서 이미 보고된 바가 있다 (표 4-3-1.2). Zhao등은 이러한 후처리 공정 시간을 10시간으로 고정하고, 열처리 온도의 변화에 따른 밀도 변화에 따른 열 전도도의 변화를 관찰하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 밀도가 감소하였으며, 열전도도 또한 감소하였다. ^{13), 17)}

Annealing temperature	Mobility (cm ² /Vs)	Bi/Te ratio	Density (g/cm ³)	Thermal conductivity
–	152	2/3	7.74	1.23 W/mK
423K	169	2/3	7.8	1.98 W/mK
523K	136	2/2.92	7.27	1.15 W/mK
593K	132	2/2.80	6.71	1.0 W/mK

표 4-3-1.2 열처리 시간에 따른 화학양론 및 밀도의 변화^{13), 17)}

Correspond to the calculated theoretical density of 7.86 g/cm³

이외에도 결함 등을 이용하여 열전도도를 감소시킨 Toprak¹⁹⁾ (그림 4-3-1.3) 등은 나노 크기의 결함 혹은 기공 등을 이용하여 일반적인 Bi₂Te₃의 열전 벌크 물질보다 열 전도도를 약 30% 정도 저감시켰다.¹⁸⁾

그림 4-3-1.1 에 나타낸 열확산율의 그래프를 살펴보게 되면 전자선 조사량이 증가함에 따라 열확산율 감소가 일어나며, 이 역시 물질 내에 생성된 결함에 의해 결과이다.

밀도의 감소, 열확산율의 감소에 의해서 열전도도 값의 감소를 기대할 수 있으며, 계산된 비열의 값을 사용하여, 열전도도 값을 계산하여 그림 4-3-1.2에 나타내었다. 측정 온도가 높아질 수록 값이 증가하는 이유는 격자 진동에 의한 추가적인 열의 발생으로 인해서이다. 열전도도는 전자선 조사 선량을 증가시킬수록 점차

감소하는 경향을 보이며, 특히 4-2절의 미세구조에서 설명하였던 시편 중 결함의 크기와 결함 밀도가 가장 높은 150K Gy에서 그 감소가 가장 컸다.

열전 재료의 효율을 나타내는 zT 값에서 중요한 인자로서 작용하는 열전도도의 감소는 효율의 향상에 영향을 미칠 수 있다. 그렇기 때문에 이러한 전자선 조사에 의한 meso-scale의 결함 생성에 의한 열전도도의 감소는 열전재료의 특성향상을 기대할 수 있다.

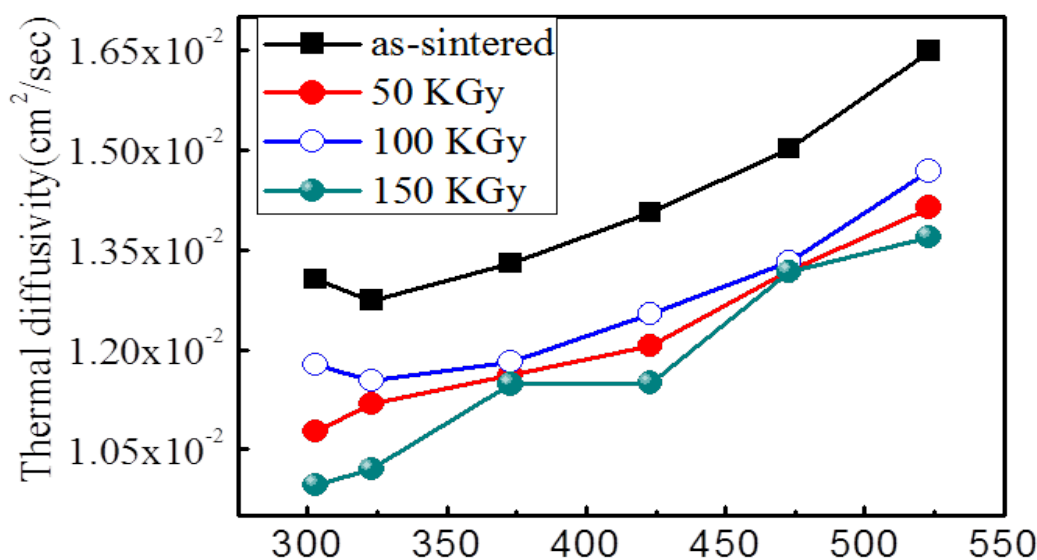


그림 4-3-1.1 전자선 조사에 선량 변화에 따른 물질의 열확산율 변화

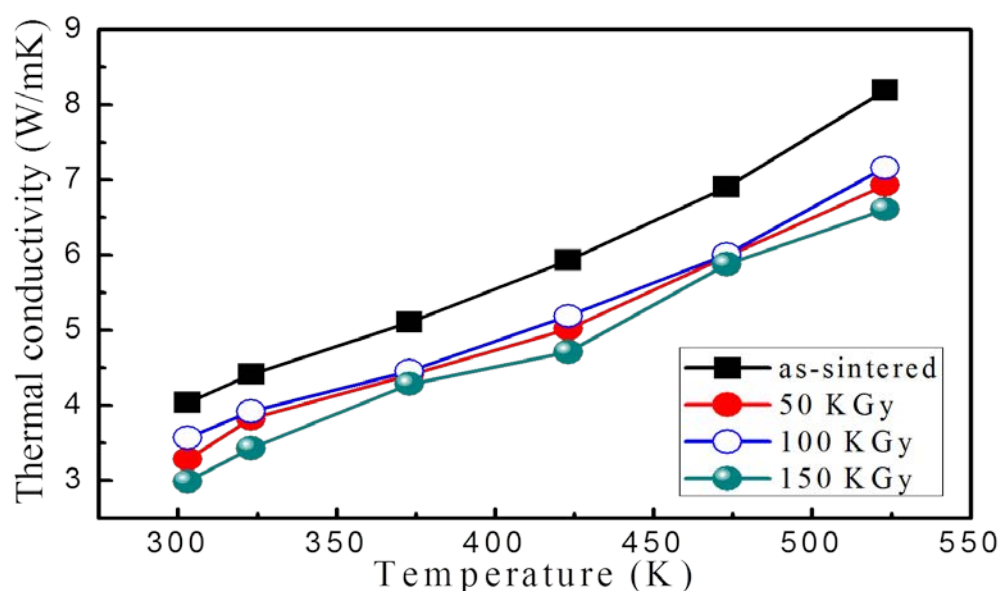


그림 4-3-1.2 전자선 조사 선량 변화에 따른 열 전도도 변화

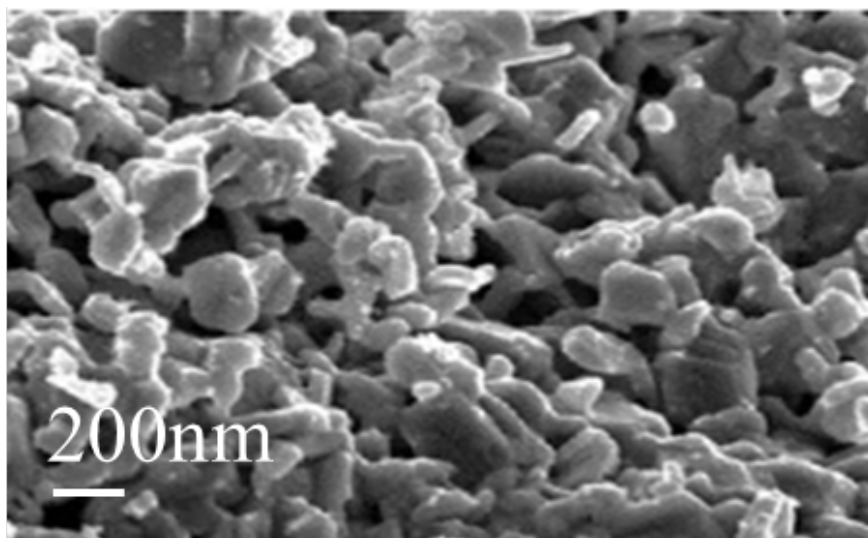


그림 4-3-1. 1 나노 구조내에 나노 기공 이용하여 열전도도를
감소 시킨 미세조직 이미지 ¹⁹⁾

4-3-2. 전기 전도도 변화

(Changes of electrical conductivity)

전자선 조사에 따른 결함의 발생이 전기 전도도에 미치는 영향을 알아보기 위해 조사량을 달리한 시편들의 전기 전도도를 측정하였다. 그림 4-3-2.1에서 조사가 이루어지지 않은 시편에 비해 50K Gy, 100K Gy의 전자선이 조사된 시편의 전기 전도도가 상승하였다. 하지만, 150K Gy를 조사한 시편의 전기 전도도는 전자선을 조사하지 않은 시편의 전기 전도도 보다 오히려 감소하는 경향을 보였다. 전자선 조사 세기가 증가함에 따라 전기 전도도 값이 증가하였다가 감소하는 거동은 열전재료에 열처리를 실시한 연구에서 보이는 거동과 비슷하다. 열처리의 경우, 열처리 온도가 증가함에 따라 전기 전도도가 상승하다가 특정 열처리 온도 이상에서는 전기 전도도가 감소하는 결과가 이미 보고되었다.¹³⁾ 이는 특정 온도 이상에서 발생하는 Te의 휘발 때문이다. Te 휘발이 발생하게 되면, 기공들이 발생하고 이때의 기공은 전기 전도성이 낮아 전기 전도도를 감소 시키는 원인이 된다. 이러한 비전도성 기공은 PGEC계열의 물질인 Bi₂Te₃에서 반 데르 발스 결합을 이루고 있는 Te(1)-Te(1)가 포논 유리가 부도체로서 작용하는데 이 부분의

결합이 끊어지면서 생성된다. ⁴⁵⁾ 또한, EMT(Effective-medium-Theory)에 의해서 이러한 pore의 크기와 숫자의 증가는 전기 전도도의 감소에는 영향을 미친다. 본 연구에서도 150K Gy의 전자선이 조사되었을 경우 발생하는 결합으로 인해 전기 전도도가 감소하였음을 알 수 있다. 하지만, 이는 50K Gy와 100K Gy의 전자선을 조사한 시편에서 전기 전도도가 상승하는 효과를 설명하지 못한다. 이를 좀 더 정확하게 설명하기 위하여 EDS 측정과 Hall 효과 측정을 하였다.

EDS 측정을 통해 전자선 조사에 따라 Te 휘발이 발생하는지를 확인하였다. 전자선이 조사가 되지 않은 시편과 Te 휘발이 가장 심할 것으로 생각되는 150K Gy 시편에 대하여 그림 4-3-4.2과 3에 line profile을 진행하였다. 그림 4-3-4.3에서 보이는 EDS 측정 부분은 전자선 조사에 의해서 발생한 결합에 해당하는 부분이다. 이 line profile을 이용하여 표 4-3-4.1에 Bi/Te의 화학양론 변화를 나타내었다.

	as-sintered	150K Gy
Element % (Bi/Te)	51.93 / 48.07	53.06 / 46.94
Atomic % (Bi/Te)	39.74 / 60.26	40.83 / 59.17

표 4-3-3.1 Te의 휘발에 따른 Bi/Te 간의 양론 변화를 얻은 EDS 측정 값

EDS 결과를 살펴보면, Te 휘발에 따라 Bi와 Te의 값이 전자선 조사 후 증가하였으며, 이에 따른 antisite의 생성이 전기 전도도를 감소시켰음을 알 수 있다.

Bi₂Te₃ 열전재료에서는 일어나는 Te 휘발은 식 (4-3-2.1)과 같은 Nernst식으로 표현할 수 있다. 13)

$$2V_{Bi}''' + 3V_{Te}'' + Bi_{Te}' = V_{Bi}'' + Bi_{Bi}^* + 4V_{Te}'' + 6e'$$

식(4-3-2.1)

V_{Bi}는 Bi의 공공을 나타내며, V_{Te}는 Te의 공공, Bi_{Te}는 Te자리에 침입한 Bi의 antisite를 나타낸다.

Bi에 비해서 상온에서도 휘발성이 강한 Te는 휘발시 Bi와 Te의 전기음성도 차이에 의해서 기존의 Te의 자리에 Bi가 침입하여 antisite를 생성하며, 식 (4-3-2.1)과 같이 좌변의 6e'에 해당하는 잉여의 운반자(전자)가 발생하게 되며 운반자 농도가 증가한다.

본 연구에서도 운반자 농도의 상승이 위의 Nernst식과 같은 전자 농도 상승이 발생하는지 확인하기 위해, Hall 효과 측정을 실시하였다. Bi₂Te₃ bulk시편을 얇게 연마한 시편에 대하여 Hall 효과를 측정하였으며, 정확한 측정을 위하여 50회 가량 측정하여 평균을 내어 측정 오차를 줄이고자 하였다. Hall 측정 결과는 그림 4-3-4.4에 나타내었다. 그림 4-3-4.4에서 전자선 조사량이

50.100K Gy로 증가함에 따라 Te 휘발에 의해 운반자 농도가 상승한다. 150K Gy의 전자선이 조사된 시편의 경우 지나치게 많이 생성된 결함에 의해 전기 전도도는 감소 하게 된다.

Bi_2Te_3 의 전자선 조사를 하게 되면, 일종의 외부 변형 에너지가 열전 물질 내로 주입이 되면서 Te 휘발과 결함이 발생하게 된다. 이러한 현상은 Zhao¹³⁾등에 의해 보고 된 열처리^{19), 40)}에 의한 변화와 비슷한 거동을 보인다. 하지만, 열처리의 경우 이러한 현상을 제어하는 것이 온도와 시간 두 가지의 변수에 의해서 결정되는 반면, 전자선을 이용하는 경우 전자선의 세기를 통해 이를 제어할 수 있다는 점에서 장점을 가진다고 할 수 있다. 이를 통하여 전기 전도도 값을 최적화할 수 있으며, 앞 절에서 언급하였던 열 전도도 감소 또한 기대할 수 있다.

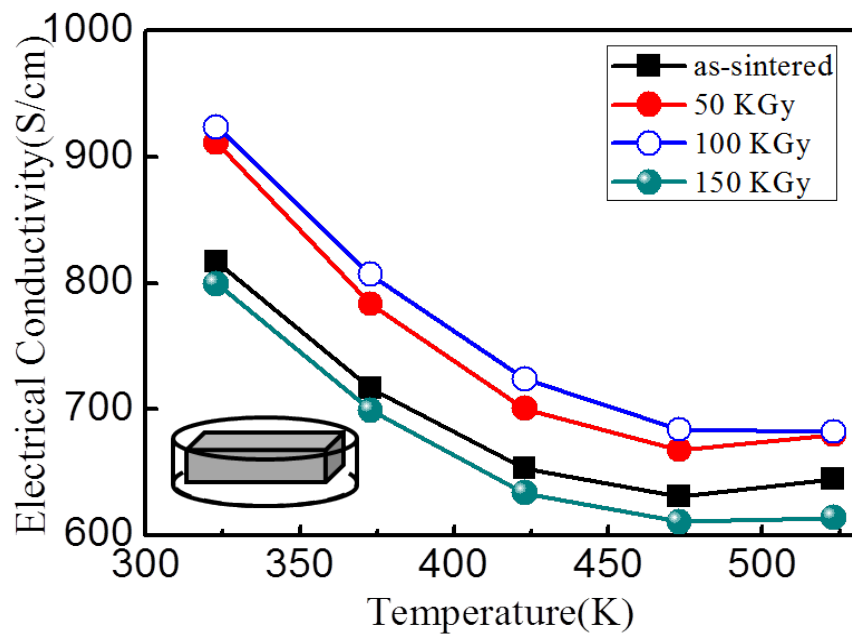


그림 4-3-2. 1 전자선 조사 선량 변화에 따른 전기 전도도 변화 거동

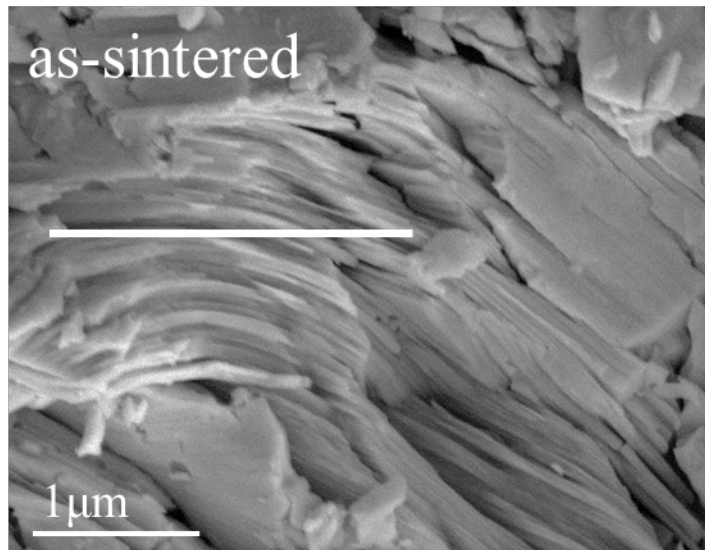


그림 4-3-2.2 as-sintered 시편의 EDS line profile 이미지

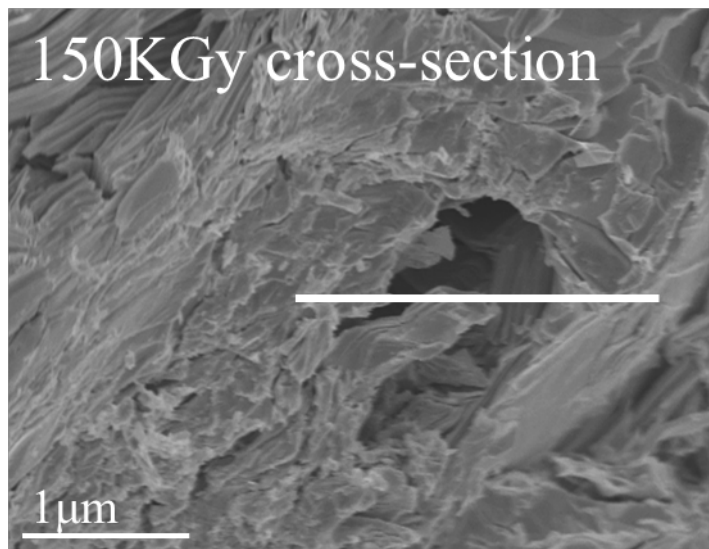


그림 4-3-2.3 150KGy시편의 EDS line profile

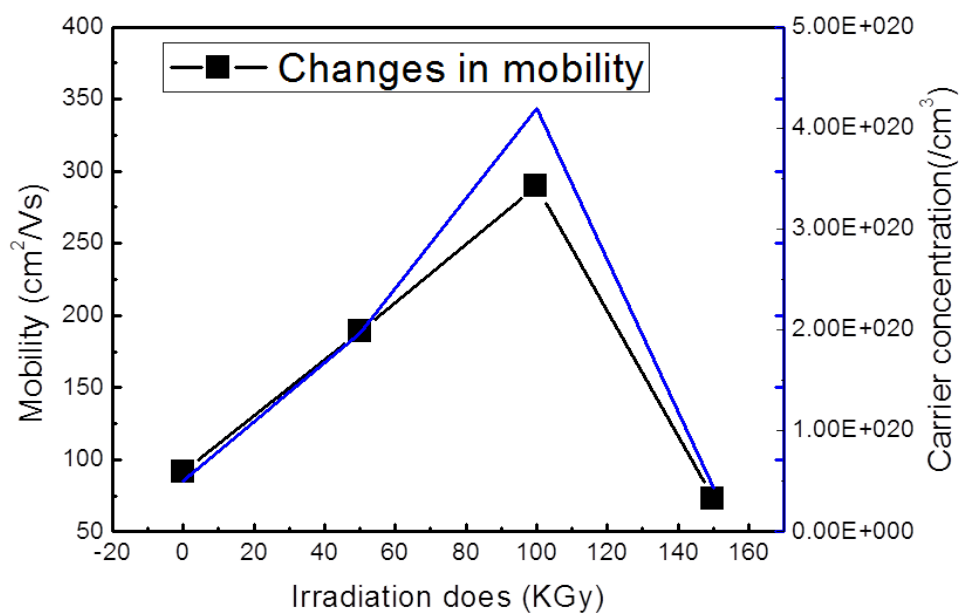


그림 4-3-2.4 전자선 조사에 따른 물질의 이동도와 운반자 농도 변화

4-3-3. 열기전력 계수 변화

(Changes of Seebeck coefficient)

운반자의 농도와 열기전력 계수의 관계식을 그래프로 나타내면, 그림 4-3-3.1³⁾같이 표현된다. x축의 값인 운반자의 농도가 증가하게 되면 전기 전도도 값은 증가하지만, 반대로 열기전력 계수의 값은 감소한다. 운반자 농도가 감소하면 열기전력 계수는 상승하지만 전기 전도도 값은 감소하게 된다. 이러한 현상이 전자선이 조사된 시편에서도 동일하게 나타나는지를 확인하기 위하여 시편의 열기전력 계수를 측정하였다.

그림 4-3-3.2에서는 300K에서 550K까지 측정한 전자선 조사량에 따른 열기전력 계수의 변화를 보여주었다. 전자선 조사를 실시하지 않은 시편과 전자선 조사 선량을 증가시켜가며 측정한 열기전력 계수의 변화는 점차 증가하는 거동을 보이며, 150K Gy에서 가장 높은 열기전력 계수 값을 보인다. 측정결과를 살펴보게 되면, 본 연구의 결과는 4-3-3.1의 관계식을 정확히 따르고 있지 않으며, 전기 전도도와 열기전력 계수가 전자선 조사 선량이 50K Gy

와 100K Gy인 시편에서는 동시에 상승하고 있는 것을 알 수 있다.

열기전력 계수가 점차로 증가하는 거동을 보이는 이유는 열기전력 계수의 식 (3-4)에서 나타내었던 외부 변형 에너지 τ 에 의한 영향 때문이라고 볼 수 있다. 외부 변형 에너지 τ 는 전자선 조사 의 세기가 증가할 수록 커진다. 그렇기 때문에 이에 대한 영향으로 전자선 세기가 증가할수록 열기전력 계수 값은 지속적인 상승 거동을 보여주고 있다.

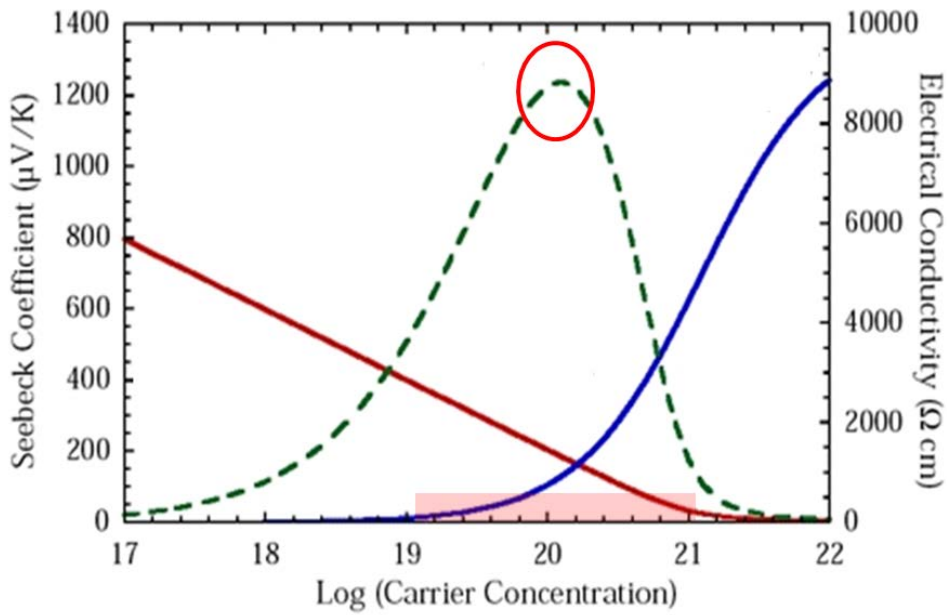


그림 4-3-3.1 운반자의 농도(x축)에 따른 열기전력 계수와 전기 전도도 관계³⁾

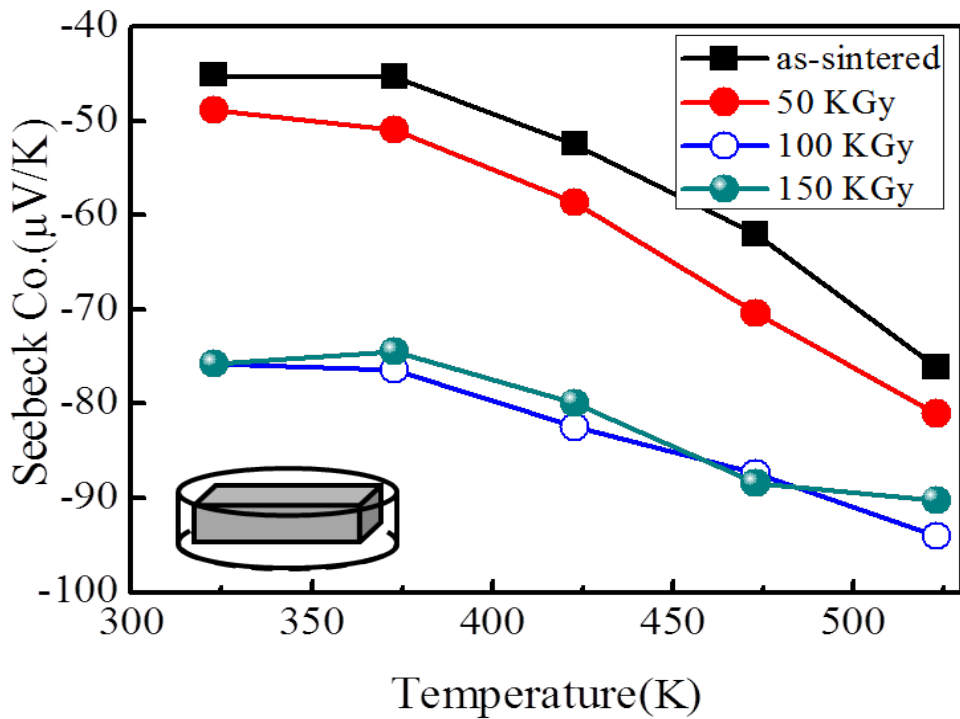


그림 4-3-3. 2 전자선 조사 선량변화에 따른 열기전력 계수 변화 거동

4-3-4. 출력인자 변화

(Changes of Power Factor)

Seebeck 계수의 제곱과 전기 전도도 값의 곱으로 나타낼 수 있는 출력인자 값의 경우 그림 4-3-5.1에 나타내었다. 전자선 조사 선량을 변화시킨 시편 중 100, 150K Gy의 전자선을 조사한 시편의 경우 조사하지 않은 시편에 비해 출력인자 값이 3.5배 정도 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 상온에 가까운 온도에서 측정된 경우 더 큰 출력인자 값의 향상을 보인다. 일반적인 열전 재료의 경우 전자선을 조사하지 않은 시편과 비슷하게 온도가 증가함에 따라 출력인자가 증가하는 거동을 보이기 때문에 온도에 따른 고른 출력을 보여주지 못한다. 하지만, 100, 150K Gy의 전자선을 조사한 시편이 보이는 온도에 따른 수평적인 거동은 넓은 온도 영역대에서 사용이 가능한 열전소자를 개발할 수 있다는 점에서 유리하다. ⁴¹⁾⁻⁴³⁾

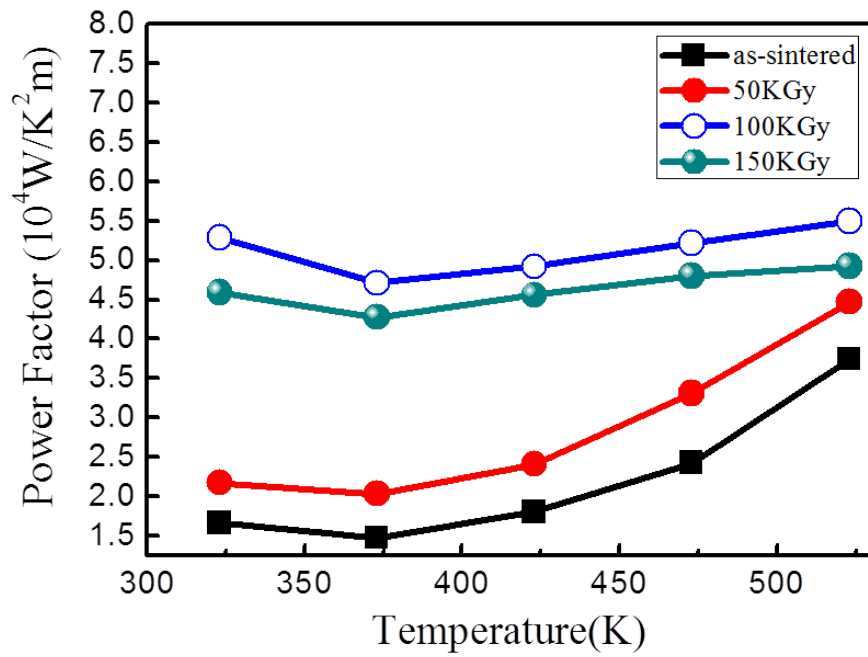


그림 4-3-5.1 전자선 조사량에 변화에 따른 출력인자 값의 변화

5. 결론

상은 영역에서 활용가능성이 높은 Bi_2Te_3 열전물질의 특성을 향상 시키기 위하여 전자선을 조사하고 이에 따른 미세구조와 전기적 열적 특성의 변화를 관찰하는 것이 본 연구의 목적이다. 전자선 조사에 따라 생성된 meso-scale 결함을 이용하여 열전도도를 감소시켜 열전 특성을 향상 시키는 것이 이 연구의 목적이다.

기존의 열전재료에서의 열전도도를 낮추기 위한 방법으로는 열전재료의 미세구조를 제어하는 방법이 가장 활발히 연구되고 있다. 이러한 미세구조 제어를 이용하는 방법으로 열전 재료 내에 나노 크기의 결함을 형성하는 방법이 있으며, 이렇게 형성된 나노 결함들이 포논을 산란시켜 격자진동에 의한 열 전도도를 낮출 수 있다. 하지만, Snyder등에 의해 나노 크기뿐만 아니라 meso크기의 결함을 이용하여 열전도도를 감소시키는 연구가 보고되었으며, 고효율 열전 재료를 개발하기 위해서는 meso-scale의 결함을 이용한 열전도도 감소 연구가 필요하다. 기존 meso-scale 결함들을 만들기 위한 공정들은 제조과정에서부터 결함을 생성하고 제어해야 하기 때문에 복잡한 공정과 고비용이 요구되는 단점이 있다. 반면 전자

선 조사법은 열전 소결체를 제조한 이후에 후 공정만으로 재료 내부에 meso-scale 결함을 생성시킬 수 있다는 점에서 간단한 공정으로 열전 특성을 향상시킬 수 있는 효과적인 방법이다. 이에 본 연구에서는 meso-scale의 결함을 생성하기 위하여, 전자선을 bulk Bi_2Te_3 재료에 조사하고 그 열전 특성을 분석하였다. 전자선 조사법은 특정한 조건에서 meso-scale의 결함을 생성시킬 수 있다고 알려져 있으며, 조사 과정 중에 열처리와 비슷한 효과를 줄 수 있는 것으로 알려져 있다.

전자선 조사된 시편의 경우 meso-scale의 결함 발생으로 밀도가 감소하였으며, 열확산율 역시 감소하였다. 이렇게 감소한 밀도와 열확산율에 의해 열전도도는 150K Gy를 조사한 시편에서 조사하지 않은 시편에 비해 25%가량 감소하였다. Meso-scale의 결함은 Bi_2Te_3 내에 약한 결합인 Te(1)-Te(1)결합이 끊어지면서 발생하는 Te 휘발에 의한 것으로 전자선 조사량이 증가할수록 Te의 휘발량이 증가하는 것을 EDS를 통해 확인하였다. 이러한 Te의 휘발은 meso-scale의 결함 생성으로 인한 열전도도를 감소시킬 뿐만 아니라, 조성이 변화하여 전기적 특성과 열기전력 특성 역시 변화하게 된다. 휘발된 Te 자리를 Bi가 치환하게 되면 전자가 생성되기 때문에 조사하는 전자선 세기가 증가할수록 운반자 농도가

증가한다. 하지만, 150K Gy의 전자선을 조사하였을 경우 판상 사이에 균열이 발생하고, 200K Gy의 전자선을 조사하였을 경우 이러한 균열로 인해 열전특성을 측정할 수가 없었다. 보통의 경우 운반자 농도가 감소할 경우 열기전력 계수는 상승하고 전기 전도도는 감소한다. 반대로 운반자 농도가 증가할 경우 전기 전도도는 증가한다. 하지만, 본 연구에서는 전자선을 조사하였을 경우 열전 재료 내부에 외부 변형 에너지가 발생하게 되고, 이 값은 열기전력 계수 값의 증가를 가져온다. 이 때문에 Bi_2Te_3 열전재료에 전자선을 조사할 경우 열기전력 계수와 전기전도도가 동시 상승하게 된다. 이러한 전자선 조사 효과로 인하여 재료의 출력인자 값은 100K Gy의 전자선이 조사되었을 때, 전자선을 조사하지 않은 시편에 비해 3.5배가량 높은 출력인자 값을 보인다. 이를 소자에 응용하였을 경우 고효율의 열전재료를 개발할 수 있다.

결론적으로 Bi_2Te_3 열전 재료의 열 전도도는 전자선 조사에 의해 생성되는 meso-scale의 결함으로 인해 감소하게 되었으며, 열기전력 계수와 전기 전도도는 전자선 조사의 세기의 증가에 따라 상승한다. 이러한 결과를 이용하여 전자선 조사를 하나의 후처리 공정으로서 이용하여 Bi_2Te_3 성능의 최적화 공정에 적용할 수 있다.

6. 참고문헌

1. 장문규, 전명심, 노태문, 김종대, “Thermoelectric Power Generation with High Efficiency (고효율 열전소자 기술)”, 전자통신동향분석 제 23권 제 6호 2008년 12월.
2. D. M. Rowe, “General Principle and basic Considerations.”, Thermoelectric Handbook : Macro to Nano, Edited by D. M. Rowe, CRC Press, New York, 2006.
3. G. J. Snyder, “Complex thermoelectric materials”, Nat. Mater, 2008
4. L.D.Hicks, M.S.Dresselhaus, “Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit”, Physical Review B, 1993
5. L.D.Hicks, T.C.Harman, X.Sun, M.S.Dresselhaus, “Experimental study of the Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit”, Physical Review B, 1996
6. M. S. Dresselhaus, Gang Chen, Ming Y. Tang, Ronggui Yang, Hohyun Lee, Dezhi Wang, Zhifeng Ren, Jean-Pierre Fleurial, “New directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials.” Adv. Mater. Review 2007
7. 10/31/2006, <http://www.britannica.com/eb/article->

45884/thermoelectric-power-generator

8. A. F. Ioffe, "Semiconductor thermo elements, and Thermoelectric cooling." 1957

9. Rama Venkatasubramanian, Edward siivola, Thomas Colpitts, Brooks O'Quinn, "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figure of merit", Nature, 2001

10. G. S. Nolas, A. Datta, J. Paul, A. Popescu, L. Woods, N. Crane, "The Bottom-up Approach for Thermoelectric Nanocomposites", DOE Thermoelectric Applications Workshop, 2011

11. Ackn. Vladimir Jovovic, Yibin Gao, Hyungyu Jin, Michele Nielsen, Yun Zhang, "Resonant Level Enhancement of the Thermoelectric Power of Bi_2Te_3 with Tin", DOE - Ford TE-HVAC program

12. Y. DU, K. F. CAI, H. LI, B.J. AN, "The Influence of Sintering Temperature on the Microstructure and Thermoelectric Properties of n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ Nanomaterials", Journal of Electronic Materials, 2011

13. L. D. Zhao, B.-P. Zhang, W.S. Liu, H.L. Zhang, J. -F. Li, "Effects of annealing on electrical properties of n-type Bi_2Te_3 fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering", Journal of Alloys and Compounds, 2009

14. S.Y. WANG, W.J. XIE, H. LI, X.F. TANG, Q.J. ZHANG

“Effects of Cooling Rate on Thermoelectric Properties of n-Type $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6})_3$ Compounds”, Journal of Electronic Materials, 2011

15. Xiao Yan, Bed Poudel, Yi Ma, W. S. Liu, G. Joshi, Hui Wang, Yucheng Lan, Dezhi Wang, Gang Chen, and Z. F. Ren, “Experimental Studies on Anisotropic Thermoelectric Properties and Structures of n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ”, Nano Lett. 2010

16. Jun Jiang, Lidong Chen, Shengqiang Bai, Qin Yao, Qun Wang, “Fabrication and thermoelectric performance of textured n-type $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$ by spark plasma sintering”, Materials Science and Engineering B, 2005

17. L. D. Zhao, B.-P. Zhang, J. -F. Li, H.L. Zhang, W.S. Liu, “Enhanced thermoelectric and mechanical properties in textured n-type Bi_2Te_3 prepared by spark plasma sintering”, Solid State Sciences, 2008

18. Y. H. Zhang, G. Y. Xu, F. Han, Z. Wang, C. C. Ge “Preparation and Thermoelectric Properties of Nanoporous Bi_2Te_3 -Based Alloys”, Journal of Electronic Materials, 2010

19. Mohsin Saleemi, Muhammet S. Toprak, Shanghua Li, Mats Johnsson, Mamoun Muhammed, “Synthesis, Processing, and thermoelectric properties of bulk nanostructured bismuth telluride (Bi_2Te_3)” Journal of Materials Chemistry, 2012

20. Wei-Shu Liu, Qinyong Zhang, Yucheng Lan, Shuo Chen,

Xiao Yan, Qian Zhang, Hui Wang, Dezhi Wang, Gang Chen, Zhifeng Ren, “Thermoelectric Property Studies on Cu-Doped n-type $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ Nanocomposites”, Adv. Energy Mater. 2011

21. Fei Li, Xiangyang Huang, Zhengliang Sun, Juan Ding, Jun Jiang, Wan Jiang, Lidong Chen, “Enhanced thermoelectric properties of n-type Bi_2Te_3 -based nano composite, fabricated by spark plasma sintering”, Journal of Alloys and Compounds, 2011

22. M.Y. Kim, Y.H. Yeo, D.H. Park, T.S. Oh, “Thermoelectric characteristics of the $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ nano composites processed with nanoparticle dispersion”, Ceramics International, 2012

23. Il-Ho Kim, Soon-Mok Choi, Won-Seon Seo, Dong-Ik Cheong, “Thermoelectric properties of Cu-dispersed $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ”, Nanoscale Research Letters, 2012

24. Dong Hwan Kim, Cham Kim, Seong Hyeon Heo, Hoyoung Kim, “Influence of powder morphology on thermoelectric anisotropy of spark-plasma-sintered Bi-Te-based thermoelectric materials”, Acta Materialia, 2011

25. K. Inoue, US Patent, No. 3 241 956, 1966

26. K. Inoue, US Patent, No. 3 250 892, 1966

27. Mamoru Omori, “Sintering, Consolidation, Reaction and

Crystal growth by the Spark Plasma System”, Materials Engineering , 2000

28. 방사선물리학 교재편찬위원회, “방사선 물리학”, 청구문화사, 2011

29. Robert J. Woods, Alexei K. Pikaev, “Applied radiation chemistry : Radiation Processing”, John Wiley&Sons, Inc.1994

30. Stanley Humphries, Jr, “Principle of Charged particle Acceleration” John Wiley&Sons, Inc. 1999

31. “Industrial Radiation Processing With Electron Beams and X-rays”, IAEA, 2011

32. A. V. Krashennnikov, F. Banhart, “Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams”, Nature, 2007

33. S. N. Basu, T. E. Mitchell, M. Nastasi “Electron beam irradiation effects in bulk $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ”, J. Appl. Phys. 1991

34. Eunsub Yun, Sunghak Lee, “Correlation of microstructure with hardness and wear resistance in Cr_3C_2 /stainless steel surface composites fabricated by high-energy electron beam irradiation”, Materials Science and Engineering A, 2005

35. Jongmin Lee, Kwangjun Euh, Jun Cheol Oh, Sunghak Lee “Microstructure and hardness improvement of TiC /stainless steel surface composites fabricated by high-energy electron beam irradiation” Materials Science and Engineering A, 2002

36. D. Teweldebrhan A. A. Balandin “Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation”, Appl. Phys. Lett. 2009
37. W.L. Li, Z.G. Zhang, J.L. Yang, W.D. Fei, “Effect of electron beam irradiation on structure and properties of SiCN thin films prepared by plasma assisted radio frequency magnetron sputtering”, Vacuum, 2011
38. Eui-Jung Yun, Jin Woo Jung, Young Hwan Han, Min-Wan Kim, Byung Cheol Lee, “Effect of high-energy electron beam irradiation on the properties of ZnO thin films prepared by magnetron sputtering”, Journal of Applied Physics, 2009
39. Yichi Zhang, Tristan Day, Matthew L. Snedaker, Heng Wang, Stephan Krämer, Christina S. Birkel, Xiulei Ji, Deyu Liu, G. Jeffrey Snyder, Galen D. Stucky ‘A Mesoporous Anisotropic n-Type Bi₂Te₃ Monolith with Low Thermal Conductivity as an Efficient Thermoelectric Material’ Adv. Mater. 2012
40. Min-Young Kim, Tae-Sung Oh, Jin-Sang Kim, ‘Annealing Behavior of Bi₂Te₃ Thermoelectric Semiconductor Electrodeposited for Nanowire Applications’ Journal of the Korean Physical Society, 2007
41. T. Caillat, J. -P. Fleurial, G. J. Snyder, A. Borshchevsky, “Development of High Efficiency Segmented Thermoelectric Unicouples” U. S. Defense Advanced Research Projects Agency, Grant No.E754.

42. M. Kubo, T. Itoh, K. Tokuda, J. Shan, K. Kitagawa, "Fabrication of Layered p-type $\text{AgSbTe}_2\text{-(Bi,Sb)}_2\text{Te}_3$ Thermoelectric Module and Its Performances" 22nd International Conference on Thermoelectrics, 2003
43. Takashi Itoh, Toru Muto, Kuniyuki Kitagawa, "Performance of Segmented Thermoelectric Elements Fabricated by Simultaneous Sintering Method", International Conference on Thermoelectrics, 2006
44. Kanishka Biswas, Jiaqing He, Ivan D. Blum, Chun-IWu, Timothy P. Hogan, David N. Seidman, Vinayak P. Dravid, Mercouri G. Kanatzidis, "High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures", Nature, 2012
45. Desalegne Teweldebrhan, Vivek Goyal, and Alexander A. Balandin, "Exfoliation and Characterization of Bismuth Telluride Atomic Quintuples and Quasi-Two-Dimensional Crystals" Nano letters, 2010
46. B.D.Cullity, S.R.Stock "Elements of X-ray Diffraction 3th edition" Prentice Hall, 2001
47. McGraw-Hill Science & Technology Dictionary: cathode-ray tube

- Abstract -

Jangwon Han

Reversible energy conversion of thermal energy and electrical energy phenomena in solids are called thermoelectric effect or thermoelectric phenomena. There are three effects associated with thermoelectric effect; Seebeck effect, Peltier effect and Thomson effect. These three effects were independently discovered, but later it was found that they all have the same effect like thermal-to-electric energy conversion. Thermoelectric material like Bi_2Te_3 shows good thermoelectric performance near room temperature. However, since the zT value, which presents the thermoelectric performance, is too low for commercialization, the value must be improved.

The factors affecting the zT value are electrical conductivity, electron mobility, and thermal conductivity. By controlling these factors the zT value can be improved. Electron beam irradiation is one of the promising methods that can contribute to the improvement of material properties by applying annealing effect and meso-scale defects in the sample.

However, there was no research report in thermoelectric materials.

In this study, we have investigated the effect of electron beam irradiation on the microstructures and thermoelectric properties of Bi_2Te_3 . The main objective was to reduce the thermal conductivity by electron beam irradiation with the formation of meso scale defects. Bulk specimen was prepared by Spark Plasma Sintering (SPS), which was used to decrease the sintering time and to prevent the formation of second phase by additional grain growth in the Bi_2Te_3 powder.

Experiment samples were distinguished to as-sintered sample and irradiation samples. The irradiation dose was changed to 50K Gy, 100K Gy, 150K Gy for the experiment. We could observe the difference at thermal conductivity with thermal diffusivity and density of as-sintered samples and irradiation samples. Electron beam irradiation samples showed decrease in thermal conductivity values. In addition, the electrical properties and Seebeck coefficient has increased simultaneously. The largest increase value was performed at 100K Gy and 150K Gy samples. Considering the power factors, the best value was 10K Gy sample. 150K Gy was the highest irradiation dose but the seebeck value was similar as 100K Gy. Concerning the electrical conductivity of 150K Gy samples the value was lower than the as-sintered samples. This could result from other defects. Also, the electron beam irradiation

affected Te and it has volatilized. So, the stoichiometry of the Bi/Te ratio was changed in the material.

We have confirmed that the electron beam irradiation can reduce the thermal conductivity of thermoelectric materials and adjust the thermoelectric performance. Through this method we suggest the possibility of controlling the thermoelectric properties.

Key words: Thermoelectric, SPS, Bi_2Te_3 , meso-scale defect, Electron Beam Irradiation

Student Number: 2011-20675